

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 44 214.2

Anmeldetag: 23. September 2002

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Übergangsmetallverbindungen mit
Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und
speziellem Substitutionsmuster

IPC: C 07 F, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Jerofsky

**Übergangsmetallverbindungen mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und
speziellem Substitutionsmuster**

5 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verbindungen, in denen ein Übergangsmetall mit wenigstens zwei Liganden-Systemen komplexiert ist und wenigstens zwei der Systeme durch mindestens eine Brücke aus einem Donor und einem Akzeptor reversibel miteinander verbunden sind, wobei mindestens ein Fluorenyl-Ligand enthalten ist und mindestens ein Substituent an der Akzeptorgruppe ein Alkyl- oder ein Arylrest ist und Übergangsmetallverbindungen mit fluorierten Arylgruppen am Akzeptoratom ausgenommen sind. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf die Verwendung dieser Verbindungen mit einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung als Polymerisations-Katalysatoren zur Herstellung von hochmolekularen Elastomeren.

15 Die zwischen dem Donoratom und dem Akzeptoratom entstehende koordinative Bindung erzeugt in der Donorgruppe eine positive (Teil)Ladung und in der Akzeptorgruppe eine negative (Teil)Ladung:



20 Aus EP-A 129 368 und der dort zitierten Literatur sind Metallocene als π -Komplex-Verbindungen und ihr Einsatz als Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen seit langem bekannt. Aus EP-A-129 368 ist weiterhin bekannt, dass Metallocene in Kombination mit Aluminiumalkyl/Wasser als Cokatalysatoren wirksame Systeme für die Polymerisation von Ethylen darstellen (so wird beispielsweise aus ca. 1 mol Trimethylaluminium und 1 mol Wasser Methylaluminoxan = MAO gebildet). Auch andere stöchiometrische Verhältnisse wurden schon mit Erfolg angewandt (WO 94/20506)). Es sind auch bereits Metallocene bekannt, deren Cyclopentadienylgerüste miteinander durch eine Brücke kovalent verknüpft sind.

Als Beispiel für die zahlreichen Patente und Anmeldungen auf diesem Gebiet sei EP-A 704 461 erwähnt, worin die darin genannte Verknüpfungsgruppe eine (substituierte) Methylengruppe oder Ethylengruppe, eine Silylengruppe, eine substituierte Silylengruppe, eine substituierte Germylengruppe oder eine substituierte Phosphingruppe darstellt.

Auch in EP-A 704 461 sind die verbrückten Metallocene als Polymerisationskatalysatoren für Olefine vorgesehen.

Katalysatoren mit einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und ihre Verwendung als Polymerisationskatalysatoren sind im Prinzip bekannt.

So beschreibt WO-A-98/01455 Verbindungen, in denen ein Übergangsmetall mit zwei π -Systemen, und zwar insbesondere mit aromatischen π -Systemen (Metallocene) komplexiert ist und die beiden Systeme durch mindestens eine Brücke aus einem Donor und einem Akzeptor reversibel miteinander verbunden sind, wobei die Donor- bzw. Akzeptoratome als Substituenten an den π -Systemen gebunden sind, sowie ihre Verwendung als Polymerisationskatalysatoren.

WO-A-98/45339 beschreibt Verbindungen, in denen ein Übergangsmetall mit zwei π -Systemen, und zwar insbesondere mit aromatischen π -Systemen (Metallocene) komplexiert ist und die beiden Systeme durch mindestens eine Brücke aus einem Donor und einem Akzeptor reversibel miteinander verbunden sind, wobei mindestens eines der Donor- bzw. Akzeptoratome Teil des jeweils zugehörigen π -Systems ist, sowie ihre Verwendung als Polymerisationskatalysatoren.

Die Patentanmeldungen WO-A-98/01483, WO-A-98/01484, WO-A-98/01485, WO-A-98/01486, WO-A-98/01487, WO-A-99/32532 und EP-B1 042 336 beschreiben technische Polymerisationsverfahren unter Einsatz der beschriebenen Katalysatoren mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung.

Es ist aus diesen Dokumenten bekannt, dass die Katalysatoren mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung vorteilhaft als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation eingesetzt werden können.

5 In keinem Dokument des Stands der Technik werden Metallocene mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung offenbart, die es ermöglichen auch bei erhöhten Temperaturen ($\geq 40^{\circ}\text{C}$) Polymerisationen durchzuführen, bei denen die entstehenden Polyolefin-Elastomere sehr hohe Molmassen aufweisen, und die zugleich mit geringen Mengen von Cokatalysator hohe Aktivität zeigen.

10

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher Übergangsmetallverbindungen bereitzustellen, die sowohl bei geringen Mengen an Cokatalysator als auch bei hohen Temperaturen als Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen zu Elastomeren mit sehr hohen Molmassen eingesetzt werden können.

15

Die Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch Übergangsmetallverbindungen mit wenigstens zwei π -Systemen und mindestens einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den π -Systemen, wobei wenigstens ein π -System ein Fluorenyl-ligand ist und die Übergangsmetallverbindung an wenigstens einem Akzeptoratom mindestens eine Alkyl- oder Arylgruppe trägt und Übergangsmetallverbindungen mit fluorierten Arylgruppen ausgenommen sind.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das Reaktionsprodukt aus Cokatalysatoren und Übergangsmetallverbindungen.

25

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Homo- oder Copolymerisation eines oder mehrerer Olefine, cyclo-Olefine, iso-Olefine, Alkine oder Diolefine als Monomere oder zur ringöffnenden Polyaddition bei -60 bis $+250^{\circ}\text{C}$, wobei die Polymerisation in Gegenwart wenigstens einer Übergangsmetallverbindung oder einem Reaktionsprodukt durchgeführt wird.

30

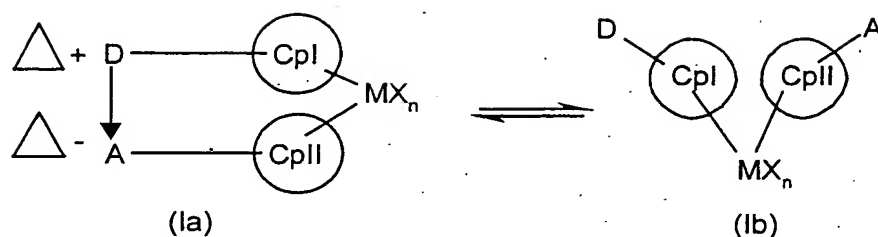
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen oder ihrer Reaktionsprodukte als Katalysatorkomponenten für die Herstellung von hoch- und ultrahochmolekularen Elastomeren.

- 5 Erfindungsgemäße π -Systeme zusätzlich zum Fluorenyl-Liganden sind substituiertes und nicht substituiertes Ethylen, Allyl, Pentadienyl, Benzyl, Butadien, Benzol, das Cyclopentadienylanion und die sich durch Ersatz mindestens eines C-Atoms durch ein Heteroatom ergebenden Spezies. Unter den genannten Spezies sind die cyclischen bevorzugt. Besonders bevorzugt ist das Cyclopentadienylanion. Die Art
10 der Koordination solcher Liganden (π -Systeme) zum Metall kann vom σ -Typ oder vom π -Typ sein.

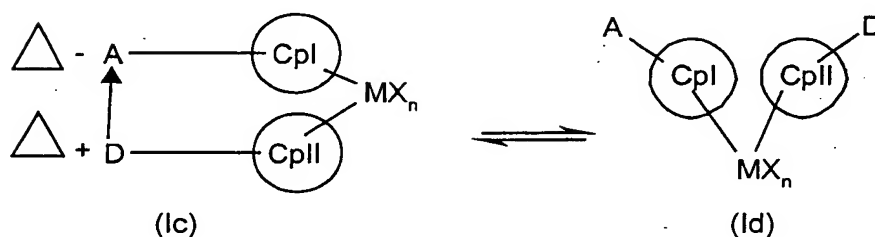
- Als Übergangsmetallverbindungen mit mindestens einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eignen sich die in den Anmeldungen WO-A-98/01455, WO-A-98/45339,
15 WO-A-98/01483, WO-A-98/01484, WO-A-98/01485, WO-A-98/01486 und WO-A-98/01487 beschriebenen Übergangsmetallverbindungen mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, dadurch gekennzeichnet, dass diese Übergangsmetallverbindungen einen Fluorenyl-Liganden besitzen und an der Akzeptorgruppe Alkyl- und/oder Arylgruppen tragen.

20

Insbesondere eignen sich Metallocen-Verbindungen der Formeln



(I),



in der ein Cp-Ligand von

- 5 CpI oder CpII ein Fluorenyl- oder substituierter Fluorenylligand ist und der andere Ligand das gleiche oder ein anderes Carbanion mit einer Cyclopentadienyl-haltigen Struktur darstellt, wobei sowohl im Fluorenylliganden als auch im anderen Liganden eines bis alle H-Atome durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe von linearem oder verzweigtem C₁-C₂₀-Alkyl, das 1-fach bis vollständig durch Halogen, Phenyl, Vinyl, C₆-C₁₂-Aryl, Halogenaryl mit 6 bis 12 C-Atomen, Organometall-Substituenten, wie Silyl, Trimethylsilyl, Ferrocenyl sowie 1- oder 2-fach durch D und A substituiert sein können.

- 15 D ein Donoratom bedeutet, das zusätzlich Substituenten tragen kann und das in seinem jeweiligen Bindungszustand mindestens über ein freies Elektronenpaar verfügt,

- 20 A ein Akzeptoratom bedeutet, das wenigstens eine Alkyl- oder Arylgruppe, bevorzugt jedoch ausschließlich Alkyl- und/oder Arylgruppen, als Substi-

tuenten trägt und das in seinem jeweiligen Bindungszustand eine Elektronen-paar-Lücke aufweist,

5 wobei D und A durch eine reversible koordinative Bindung derart verknüpft sind, dass die Donorgruppe eine positive (Teil)Ladung und die Akzeptorgruppe eine negative (Teil)Ladung annehmen,

M für ein Metall der Gruppen 3-7 des Periodensystems der Elemente nach IUPAC (1985) einschließlich der Lanthaniden und Actiniden steht,

10

X ein Anionäquivalent bedeutet und

n in Abhängigkeit von der Ladung von M die Zahl Null, Eins, Zwei, Drei oder Vier bedeutet.

15

Einer der CpI und CpII Liganden muss ein Fluorenyl- oder substituiertes Fluorenyl-Anion sein. Der andere Ligand besitzt bevorzugt ein Cyclopentadienyl-haltiges Gerüst, wobei Liganden ausgewählt aus der Gruppe von Cyclopentadien, substituiertem Cyclopentadien, Inden, substituiertem Inden, Fluoren und substituiertem Fluoren bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist als anderer Ligand das Cyclopentadienyl- und substituierte Cyclopentadienylanionen.

20

Als Substituentenanzahl für CpI und CpII seien 1 bis 4 Substituenten je Cyclopentadien-, bzw. ankondensiertem Benzolring genannt. Diese Substituenten können C₁-C₂₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl oder iso-Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy oder iso-Butoxy, Hexoxy, Octyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy, Hexadecyloxy, Octadecyloxy, Eicosyloxy, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, C₆-C₁₂-Aryl, wie Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, wie Toly, Ethylphenyl, (i-)Propylphenyl, (i-)Butylphenyl, tert.-Butylphenyl, Xylyl, Halogenphenyl, wie Fluor-, Chlor-, Bromphenyl, Difluorphenyl, Trifluorphenyl, Tetrafluorphenyl, Pentafluor-

25

30

phenyl, Pentachlorphenyl, Naphthyl oder Biphenyl, Triorganyl-silyl, wie Trimethylsilyl (TMS), Triorganylstannyl, Ferrocenyl sowie D bzw. A, wie oben definiert, sein. Zwei dieser Substituenten können ihrerseits verknüpft sein, und auf diese Weise einen Ring ausbilden, - so z.B. als Propan(1,3)diyl-Einheit einen 5-Ring, oder als Butan(1,4)diyl-Einheit einen 6-Ring. Ankondensierte aromatische Ringe können ferner teilweise oder vollständig hydriert sein, so dass lediglich die Doppelbindung bestehen bleibt, an der sowohl der ankondensierte Ring als auch der Cyclopentadienring Anteil haben. Weiterhin können Benzolringe, wie im Inden oder Fluoren, einen oder zwei ankondensierte weitere Benzolringe enthalten. Der Cyclopentadien- bzw. Cyclopentadienylring sowie der ankondensierter Benzolring können zusätzlich gemeinsam einen weiteren Benzolring, der an beide Systeme ankondensiert ist, enthalten. Solche Cyclopentadiengerüste sind in Form ihrer Anionen ausgezeichnete Liganden für Übergangsmetalle, wobei jedes Cyclopentadienyl-Carbanion der genannten, gegebenenfalls substituierten Form eine positive Ladung des Zentralmetalls im Komplex kompensiert.

Einzelbeispiele für solche Carbanionen sind: Cyclopentadienyl, Methyl-cyclopentadienyl, 1,2-Dimethyl-cyclopentadienyl, 1,3-Dimethyl-cyclopentadienyl, Indenyl, Phenylindenyl, 1,2-Diethyl-cyclopentadienyl, Tetramethyl-cyclopentadienyl, Ethyl-cyclopentadienyl, n-Butyl-cyclopentadienyl, n-Octyl-cyclopentadienyl, β -Phenylpropyl-cyclopentadienyl, Tetrahydroindenyl, Propyl-cyclopentadienyl, t-Butyl-cyclopentadienyl, Benzyl-cyclopentadienyl, Diphenylmethyl-cyclopentadienyl, Trimethylgermyl-cyclopentadienyl, Trimethylstannyl-cyclopentadienyl, Trifluormethyl-cyclopentadienyl, Trimethylsilyl-cyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl, Fluorenyl, Tetrahydro- bzw. Octahydro-fluorenyl, am Sechsring benzoanellierte Fluorenyle und Indenyle, N,N-Dimethylamino-cyclopentadienyl, Dimethylphosphino-cyclopentadienyl, Methoxy-cyclopentadienyl, Trimethylsiloxy-cyclopentadienyl, Dimethylboranyl-cyclopentadienyl, (N,N-Dimethylaminomethyl)-cyclopentadienyl.

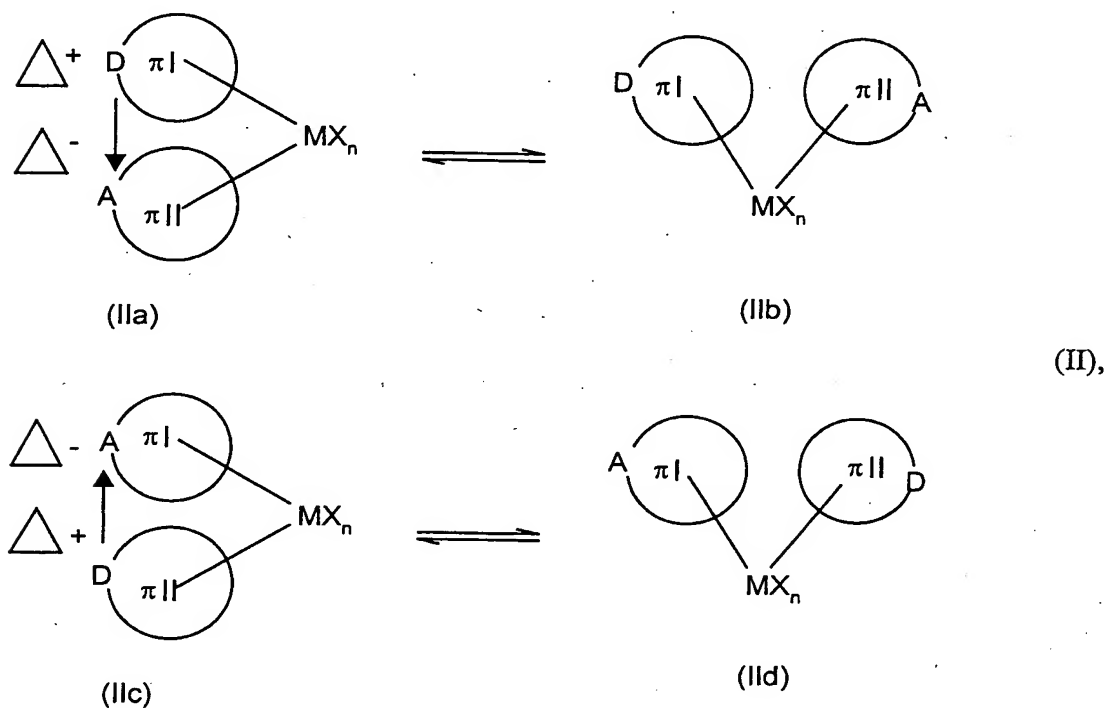
Der Index n nimmt in Abhängigkeit von der Ladung von M den Wert Null, Eins, Zwei, Drei oder Vier, bevorzugt Null, Eins oder Zwei an. Die oben genannten Metalle der Gruppen 3-7 können nämlich, unter anderem abhängig von ihrer Zugehörigkeit zu den

Nebengruppen, Wertigkeiten/Ladungen von Zwei bis Sechs, bevorzugt Zwei bis Vier annehmen, von denen durch die Carbanionen der Metallocen-Verbindung jeweils zwei kompensiert werden. Im Falle von La^{3+} nimmt demnach der Index n den Wert Eins und im Falle von Zr^{4+} den Wert Zwei an; bei Sm^{2+} wird $n = \text{Null}$.

5

Für die Herstellung der Verbindungen (I) verweisen wir auf WO-A-98/01455.

Weiterhin eignen sich Metallocen-Verbindungen der Formel (II)



10

in der ein π -System von

15

πI und πII ein Fluorenyl- oder substituierter Fluorenylligand ist und der andere das gleiche oder ein anderes geladenes oder elektrisch neutrales π -Systeme darstellt, wobei beide Liganden ein- oder zweifach mit ungesättigten oder gesättigten Fünf- oder Sechsringen kondensiert sein können,

D ein Donoratom bedeutet, wobei D ein Substituent von $\pi I/\pi II$ oder Teil des π -Systems von $\pi I/\pi II$ ist und das in seinem jeweiligen Bindungszustand mindestens über ein freies Elektronenpaar verfügt,

5 A ein Akzeptoratom bedeutet, wobei A ein Substituent von $\pi I/\pi II$ oder Teil des π -Systems von $\pi I/\pi II$ ist und das in seinem jeweiligen Bindungszustand eine Elektronenpaar-Lücke aufweist,

10 wobei D und A durch eine reversible koordinative Bindung derart verknüpft sind, dass die Donorgruppe eine positive (Teil)Ladung und die Akzeptorgruppe eine negative (Teil)Ladung annehmen und wobei mindestens eines von D und A Teil des jeweils zugehörigen π -Systems ist,

wobei D seinerseits Substituenten tragen kann,
15 und A wenigstens eine Alkyl- und/oder Arylgruppe, bevorzugt jedoch ausschließlich Alkyl- oder Arylgruppen, als Substituenten trägt,

wobei jedes π -System bzw. jedes ankondensierte Ringsystem eines oder mehrere D oder A enthalten kann und

20 wobei in πI und πII in der nicht kondensierten oder in der kondensierten Form unabhängig voneinander eines bis alle H-Atome des π -Systems durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe von linearem oder verzweigtem C_1 - C_{20} -Alkyl, das 1-fach bis vollständig durch Halogen, Phenyl, Vinyl, C_6 - C_{12} -Aryl, Halogenaryl mit 6
25 bis 12 C-Atomen sowie ein- oder zweifach durch D und A substituiert sein können, so dass die reversible koordinative D \rightarrow A-Bindung (i) zwischen D und A, die beide Teile des jeweiligen π -Systems oder des ankondensierten Ringsystems sind, oder (ii) von denen D oder A Teil des π -Systems oder des ankondensierten Ringsystems und das jeweils andere Substituent des nicht kondensierten π -Systems oder des ankondensierten Ringsystems ist oder (iii) sowohl D als auch A solche Substituenten sind,
30

wobei im Falle von (iii) mindestens ein zusätzliches D oder A oder beide Teile des π -Systems oder des ankondensierten Ringsystems ist (sind), ausgebildet wird,

M für ein Metall der Gruppen 3-7 des Periodensystems der Elemente nach IUPAC (1985) einschließlich der Lanthaniden und Actiniden steht,

X ein Anionäquivalent bedeutet und

n in Abhängigkeit von den Ladungen von M sowie denen von πI und πII die Zahl Null, Eins, Zwei, Drei oder Vier bedeutet.

Erfindungsgemäß ist ein π -System ein substituiertes oder unsubstituiertes Fluorenyl, während das andere ein substituiertes oder nicht substituiertes Ethylen, Allyl, Pentadienyl, Benzyl, Butadien, Benzol, das Cyclopentadienylanion und die sich durch Ersatz mindestens eines C-Atoms durch ein Heteroatom ergebenden Spezies sein kann. Unter den genannten Spezies sind die cyclischen bevorzugt. Besonders bevorzugt ist das Cyclopentadienyl- und das substituierte Cyclopentadienylanion als anderes π -System zum Fluorenyl. Die Art der Koordination solcher Liganden (π -Systeme) zum Metall kann vom σ -Typ oder vom π -Typ sein.

Besonders bevorzugt sind Sandwich-Strukturen, in denen der andere Ligand ausgewählt ist aus der π -Systemgruppe von Cyclopentadienyl (cp), Indenyl (ind) und Fluorenyl (flu).

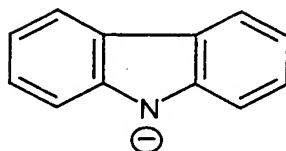
cp-flu

ind-flu

flu-flu

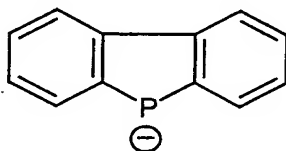
Besonders bevorzugt ist die Kombination cp-flu. In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein C-Atom des Fluorenylliganden durch ein Donor-Heteroatom ersetzt, so dass D Teil des einen π -Systems (flu) und A Substituent des anderen π -Systems ist.

Beispiele für solche Heterofluorenyl-Liganden sind etwa das Azafluorenyl-Anion (Carbazolyl)



5

oder das Phosphafluorenyl-Anion (Dibenzophospholyl)



- 10 Der Index n nimmt in Abhängigkeit von der Ladung von M den Wert Null, Eins, Zwei, Drei oder Vier, bevorzugt Null, Eins oder Zwei an. Die oben genannten Nebengruppenmetalle können nämlich, unter anderem abhängig von ihrer Zugehörigkeit zu den Nebengruppen, Wertigkeiten/Ladungen von Zwei bis Sechs, bevorzugt Zwei bis Vier annehmen, von denen durch die Carbanionen der Metallocen-Verbindung jeweils zwei
- 15 kompensiert werden. Im Falle von La^{3+} nimmt demnach der Index n den Wert Eins und im Falle von Zr^{4+} den Wert Zwei an; bei Sm^{2+} wird $n = \text{Null}$. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I).

- 20 Bei der Ausbildung der Metallocen-Struktur gemäß obiger Formel (I) oder (II) wird je eine positive Ladung des Übergangsmetalls M durch je ein Cyclopentadienyl-haltiges Carbanion kompensiert. Noch verbleibende positive Ladungen am Zentralatom M werden durch weitere, zumeist einwertige Anionen X abgesättigt, von denen zwei gleiche oder verschiedene auch miteinander verknüpft sein können (Dianionen $\overset{\curvearrowright}{\times \times}$), beispielsweise einwertig oder zweiwertig negative Reste aus gleichen oder ver-
- 25 schiedenen, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aminen, Phosphinen, Thioalkoholen, Alkoholen oder Phenolen. Ein-

fache Anionen wie CR_3^- , NR_2^- , PR_2^- , OR^- , SR^- usw. können durch gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoff- oder Silan-Brücken verbunden sein, wobei Dianionen entstehen und die Anzahl der Brückenatome 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 betragen kann. Bevorzugt sind 0 bis 4 Brückenatome, besonders bevorzugt 1 oder 2 Brückenatome. Die

5 Brückenatome können außer H-Atomen noch weitere Kohlenwasserstoffsubstituenten R tragen. Beispiele für Brücken zwischen den einfachen Anionen sind etwa $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-(\text{CH}=\text{CH})_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$. Beispiele für X sind: Hydrid, Chlorid, Methyl, Ethyl, Phenyl, Fluorid, Bromid, Iodid, der n-Propylrest, der i-Propylrest, der n-Butylrest, der

10 Amylrest, der i-Amylrest, der Hexylrest, der i-Butylrest, der Heptylrest, der Octylrest, der Nonylrest, der Decylrest, der Cetylrest, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Phenoxy, Dimethylamino, Diethylamino, Methylethylamino, Di-t-Butylamino, Diphenylamino, Diphenylphosphino, Dicyclohexylphosphino, Dimethylphosphino, Methyliden, Ethyliden, Propyliden, das Ethylenglykoldianion. Beispiele für Dianionen

15 sind 1,4-Diphenyl-1,3-butadiendiyl, 3-Methyl-1,3-pentadiendiyl, 1,4-Dibenzyl-1,3-butadiendiyl, 2,4-Hexadiendiyl, 1,3-Pentadiendiyl, 1,4-Ditolyl-1,3-butadiendiyl, 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiendiyl, 1,3-Butadiendiyl. Besonders bevorzugt sind 1,4-Diphenyl-1,3-butadiendiyl, 1,3-Pentadiendiyl, 1,4-Dibenzyl-1,3-butadiendiyl, 2,4-Hexadiendiyl, 3-Methyl-1,3-pentadiendiyl, 1,4-Ditolyl-1,3-butadiendiyl und 1,4-

20 Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiendiyl. Weitere Beispiele für Dianionen sind solche mit Heteroatomen, etwa der Struktur $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{O} \text{---} \end{array}$, $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{S} \text{---} \end{array}$, $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{NR} \text{---} \end{array}$ bzw. $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{PR} \text{---} \end{array}$, wobei die Brücke die angegebene Bedeutung hat. Besonders bevorzugt sind darüber hinaus zur Ladungskompensation schwach oder nicht koordinierende Anionen oder einfach negativ geladene Anionen vom Typ CpI, CpII, πI oder πII mit den dort beschriebenen

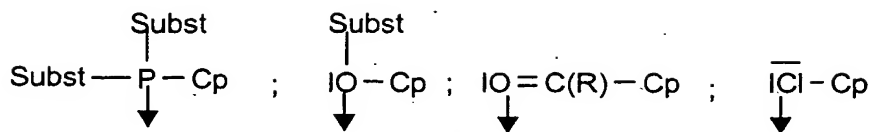
25 Substitutionsmöglichkeiten, die noch zusätzliche D- oder A-Substituenten tragen können.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können gemäß WO-A-98/45339 hergestellt werden.

Neben der obligatorisch vorhandenen ersten Donor-Akzeptor-Bindung zwischen D und A in den Formeln (I) und (II) können weitere Donor-Akzeptor-Bindungen gebildet werden, wenn zusätzliche D und/oder A als Substituenten der jeweiligen Cyclopentadiensysteme vorliegen. Alle Donor-Akzeptor-Bindungen sind durch ihre oben
5 dargestellte Reversibilität gekennzeichnet. Für den Fall mehrerer D bzw. A können diese verschiedene der genannten Positionen einnehmen. Die Erfindung umfasst demnach sowohl die verbrückten Molekül-Zustände als auch die unverbrückten Zustände. Die Anzahl der D-Gruppen kann gleich oder verschieden zur Anzahl der A-Gruppen sein. In bevorzugter Weise werden die Liganden, insbesondere CpI und CpII über nur
10 eine Donor-Akzeptor-Brücke verknüpft.

Neben den erfindungsgemäßen D/A-Brücken können in den Formeln (I) und (II) auch kovalente Brücken vorliegen. In diesem Falle verstärken die D/A-Brücken die Stereorigidität und die Thermostabilität des Katalysators. Beim Wechsel zwischen
15 geschlossener und geöffneter D/A-Bindung werden Sequenzpolymere mit höherer und niedrigerer Stereoregularität zugänglich. Solche Sequenzen können bei Copolymeren unterschiedliche chemische Zusammensetzungen haben.

Als Donorgruppen kommen in den Formeln (I) und (II) vor allem solche in Frage, bei denen das Donoratom D ein Element der Gruppen 15, 16 oder 17 des Periodensystems der Elemente ist und mindestens ein freies Elektronenpaar besitzt und wobei sich das Donoratom im Falle von Elementen der 15. Gruppe in einem Bindungszustand mit Substituenten befindet und im Falle von Elementen der 16. Gruppe in einem solchen befinden kann; Donoratome der 17. Gruppe tragen keine Substituenten. Dies wird am
20 Beispiel von Phosphor P, Sauerstoff O und Chlor Cl als Donoratome wie folgt verdeutlicht, wobei "Subst." solche genannten Substituenten und "-Cp" die Bindung an das Cyclopentadienyl-haltige Carbanion darstellen, ein Strich mit einem Pfeil, die in Formel (I) oder (II) angegebene Bedeutung einer koordinativen Bindung hat und sonstige Striche vorhandene Elektronenpaare bedeuten:
25



5 Als Akzeptorgruppen kommen in den Formeln (I) und (II) vor allem solche in Frage, deren Akzeptoratom A ein Element aus der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente (nach IUPAC 1985), wie Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium ist und sich in einem Bindungszustand mit Substituenten befindet und eine Elektronenlücke besitzt.

10 D und A sind durch eine koordinative Bindung, die auch als dative Bindung bezeichnet wird, verknüpft, wobei D eine positive (Teil)Ladung und A eine negative (Teil)Ladung annehmen.

15 Es wird demnach zwischen dem Donoratom D und der Donorgruppe bzw. zwischen dem Akzeptoratom A und der Akzeptorgruppe unterschieden. Die koordinative Bindung $D \rightarrow A$ wird zwischen dem Donoratom D und dem Akzeptoratom A hergestellt. Die Donorgruppe bedeutet die Einheit aus dem Donoratom D, den gegebenenfalls vorhandenen Substituenten und den vorhandenen Elektronenpaaren; entsprechend bedeutet die Akzeptorgruppe die Einheit aus dem Akzeptoratom A, den Substituenten und der vorhandenen Elektronenlücke.

20 Donorgruppen sind solche, bei denen das freie Elektronenpaar am N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I lokalisiert ist; bevorzugt hiervon sind N, P, O, S. Beispielhaft als Donorgruppen seien genannt: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}-$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{P}-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}-$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{P}-$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}-$, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}-$, $(\text{Cyclohexyl})_2\text{P}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}-$, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-$, $(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{P}-$, $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{P}-$, Methyl enthaltende Phosphinogruppen, $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{CH}_3\text{S}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-$, $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{O}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$, $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{-t-butyl}$, in denen N und P je ein freies Elektronenpaar und O und S je zwei freie Elektronenpaare tragen und wobei der doppelt gebundene Sauerstoff über eine Spacergruppe gebunden ist, sowie Systeme,

wie der Pyrrolidonring, wobei die von N verschiedenen Ringglieder ebenfalls als Spacer wirken.

Akzeptorgruppen sind solche, bei denen eine Elektronenpaar-Lücke am B, Al, Ga, In oder Tl, bevorzugt B, Al oder Ga vorhanden ist; beispielhaft seien genannt: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Alkyl})\text{B}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HB}-$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-$, $(\text{Vinyl})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-$, $(\text{Benzyl})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-$, $\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-$, $(\text{CH}_3\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-$, $\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Al}-$, $(\text{Alkyl})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Al}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Al}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ga}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Alkyl})\text{Ga}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{Al}-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}-$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Al}-$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}-$.

Substituenten an den Donoratomen N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se bzw. Te und an den Akzeptoratomen B, Al, Ga, In bzw. Tl sind beispielsweise: $\text{C}_1\text{-C}_{12}(\text{Cyclo})\text{Alkyl}$, wie Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Cyclobutyl, Pentyl, Neopentyl, Cyclopentyl, Hexyl, Cyclohexyl, die isomeren Heptyle, Octyle, Nonyle, Decyle, Undecyle, Dodecyle; die hierzu korrespondierenden $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy-Gruppen; Vinyl, Butenyl, Allyl; $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Aryl, wie Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, Benzyl, die durch 1 oder 2 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxygruppen, Sulfonat oder, Nitrogruppen, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl-carboxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl-carbonyl oder Cyano substituiert sein können (z.B. $\text{Tri}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl})\text{silyl}$, $\text{Tri}(\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-aryl})\text{silyl}$ und analoge, dem Fachmann geläufige Substituenten); analoge Aryloxygruppen; Indenyl; Halogen, wie Cl, Br und I, 1-Thienyl, disubstituiertes Amino, wie $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})_2\text{amino}$, Diphenyl-amino, $\text{Tris}(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-alkyl})\text{-silyl}$, $\text{NaSO}_3\text{-Aryl}$, wie $\text{NaSO}_3\text{-Phenyl}$ und $\text{NaSO}_3\text{-Tolyl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C}-$; aliphatisches und aromatisches $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Silyl, dessen Alkylsubstituenten neben den oben genannten zusätzlich Octyl, Decyl, Dodecyl, Stearyl oder Eicosyl sein können und dessen Arylsubstituenten Phenyl, Tolyl, Xyl, Naphthyl oder Biphenyl sein können; und solche substituierten Silylgruppen, die über $-\text{CH}_2-$ an das Donoratom bzw. das Akzeptoratom gebunden sind, beispielsweise $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2-$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})(\text{phenyl})\text{amino}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl-naphthyl})\text{-amino}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylphenyl})_2\text{amino}$, $\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-Aryloxy}$ mit den oben genannten Arylgruppen. Bevorzugte Substituenten sind: $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$, Phenyl, Tolyl, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-Aryloxy}$, Vinyl, Allyl, Benzyl, Cl, Br, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{-amino}$, Diphenylamino, wobei jedoch das

Akzeptoratom wenigstens einen Alkyl- und/oder Arylsubstituenten, vorzugsweise zwei Alkyl und/oder Arylsubstituenten, trägt. Für das Donoratom können die Substituenten auch noch durch Halogene substituiert sein (z.B. F, Perfluorphenyl, m,m'-Bis(trifluor-methyl)-phenyl).

5

Vorzugsweise sind alle Substituenten an der Akzeptorgruppe Alkyl- und/oder Arylgruppen.

10

Bevorzugt enthält die Akzeptorgruppe ein Element der 13. Gruppe des PSE nach IUPAC 1985.

15

Unter Aryl werden sämtliche dem Fachmann bekannte ein- oder mehrkernige Arylreste mit bevorzugt 6 bis 13 C-Atomen, verstanden, wie Phenyl, Naphthyl, Fluorenyl, Indenyl, die ihrerseits wiederum substituiert sein können. Besonders bevorzugt sind Phenylgruppen. Substituenten der Arylgruppen können gleich oder verschieden sein und sind unabhängig von einander ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl oder iso-Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy oder iso-Butoxy, Hexoxy, Octyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy, Hexadecyloxy, Octadecyloxy, Eicosyloxy, Halogen, wie Chlor oder Brom, C₆-C₁₂-Aryl, wie Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, wie Toly, Ethylphenyl, (i-)Propylphenyl, (i-tert.)Butylphenyl, Xylyl, Halogenphenyl, wie Chlor-, Bromphenyl, Naphthyl oder Biphenyl, Triorganyl-silyl, wie Trimethylsilyl (TMS), Ferrocenyl sowie D bzw. A, wie oben definiert. Fluorsubstituierte Arylgruppen können nur als

25

Substituenten für das Donoratom eingesetzt werden.

Weiterhin kommen solche Donor- und Akzeptorgruppen in Frage, die chirale Zentren enthalten oder in denen 2 Substituenten mit dem D- bzw. A-Atom einen Ring bilden.

30

Wir verweisen an dieser Stelle ausdrücklich auf die Anmeldungen WO-A-98/01455, WO-A-98/45339, WO-A-98/01483 bis WO-A-98/01487, sowie EP-A-1 041 086

welche gleichzeitig für die Zwecke der US-Patentpraxis als Referenz in die vorliegende Anmeldung aufgenommen werden.

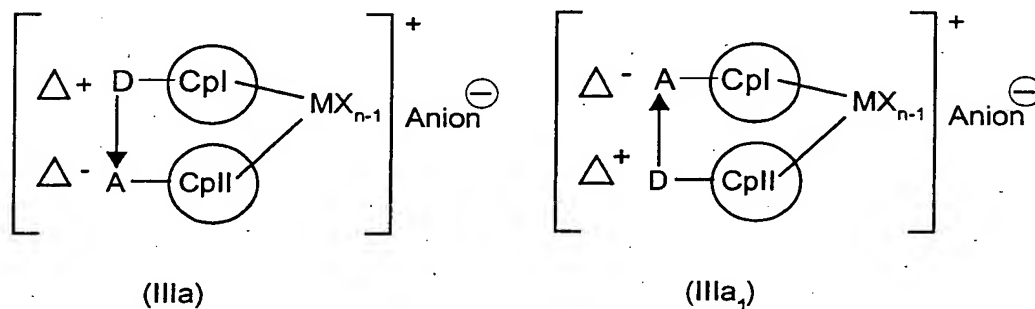
Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, wobei die Übergangsmetallverbindungen einen Fluorenylliganden und an wenigstens einer Akzeptorgruppe eine Alkyl- und/oder Arylgruppe besitzt, in einem Verfahren zur Homo- oder Copolymerisation eines oder mehrerer Olefine, i-Olefine, Alkine oder Diolefine als Monomere oder zur ringöffnenden Polyaddition. Das Verfahren kann in der Gas-, Lösungs-, Masse-, Hochdruck- oder Slurry-Phase bei -60 bis +250°C, bevorzugt bis +200°C und 0,5 bis 5000 bar, bevorzugt 1 bis 3 000 bar und in Gegenwart oder Abwesenheit von gesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder von gesättigten oder aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen und in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserstoff durchgeführt werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit oder ohne bimodaler Molmassenverteilung. Hierfür wird zu dem Verfahren mit den erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen eine weitere Übergangsmetallverbindung mit einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung gegeben. Durch die zwei im Reaktionsgemisch vorhandenen Übergangsmetallverbindungen entstehenden Polymeranteile. Die Polymeranteile können durch die Mengenverhältnisse der eingesetzten Übergangsmetallverbindungen gesteuert werden. Die Einsatzmenge der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen beträgt 1 mol bezogen auf einen Bereich von 10^1 bis 10^{12} mol aller eingesetzter Monomere, wobei weiterhin in Gegenwart von Cokatalysatoren, wie Lewis-Säuren, Brönstedt-Säuren oder Pearson-Säuren oder zusätzlich in Gegenwart von Lewis-Basen gearbeitet werden kann.

Solche Lewis-Säuren sind beispielsweise Borane oder Alane, wie Aluminiumalkyle, Aluminiumhalogenide, Aluminiumalkoholate, Aluminoxane, Bororganyle, Borhalogenide, Borsäureester, Boroxane oder Bor- bzw. Aluminium-Verbindungen, die sowohl Halogenid- als auch Alkyl- bzw. Aryl- oder Alkoholat-Substituenten enthalten, sowie Mischungen davon oder das Triphenylmethyl-Kation. Besonders bevorzugt sind

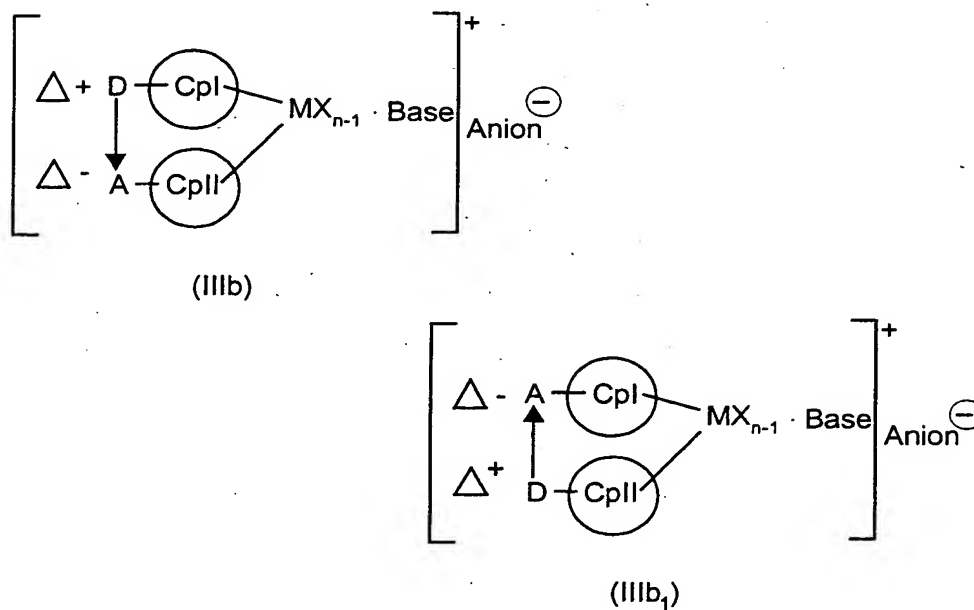
Aluminoxane oder Mischungen von Aluminium-haltigen Lewis-Säuren mit Wasser. Alle Säuren wirken nach heutigen Erkenntnissen als ionisierende Agentien, die ein Metalloceniumkation ausbilden, das durch ein sperriges, schlecht koordinierendes Anion ladungskompensiert wird.

5

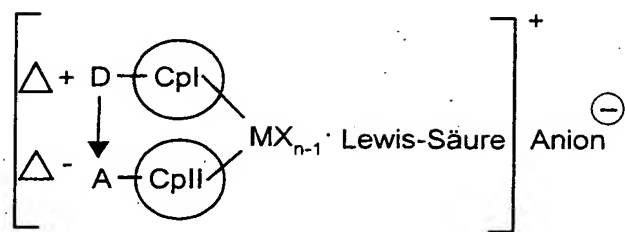
Die Erfindung betrifft weiterhin die Reaktionsprodukte solcher ionisierender Agentien mit erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II). Sie lassen sich durch die allgemeinen Formeln (III) oder (IV) beschreiben



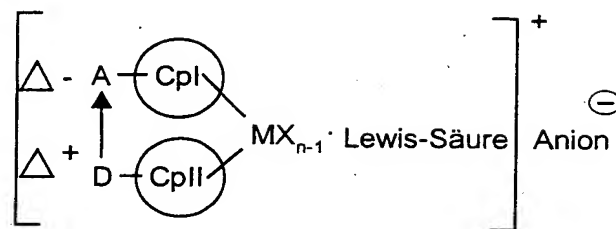
oder



oder

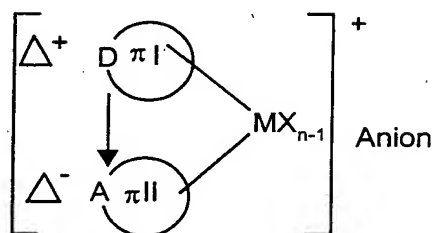


(IIIc)

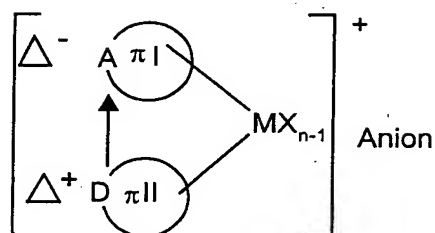


(IIIc₁)

bzw.

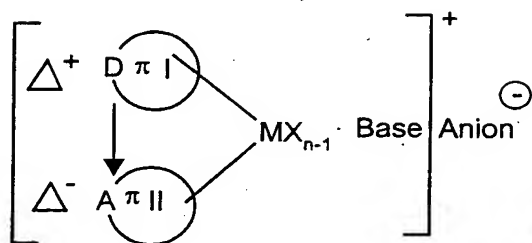


(IVa)

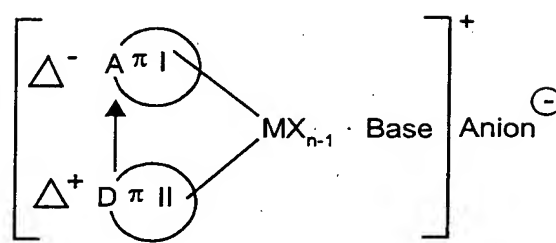


(IVa₁)

oder

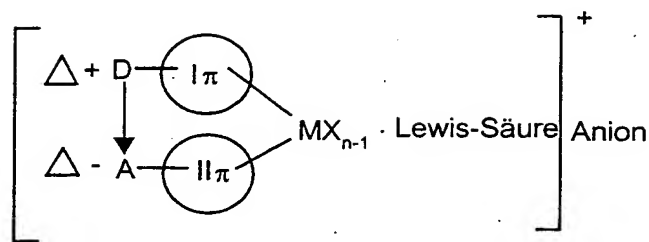


(IVb)

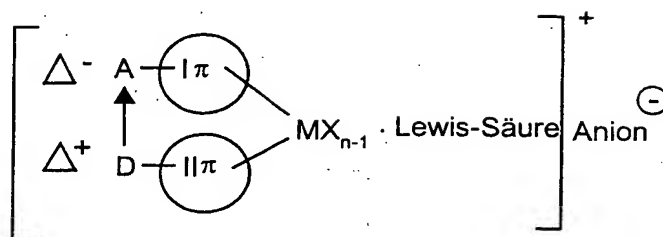


(IVb₁)

oder



(VIc)



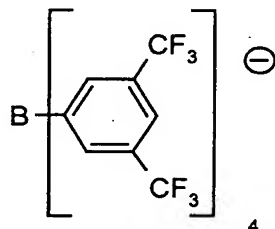
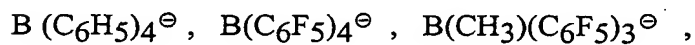
(VIc₁)

in der

- 5 Anion für das gesamte sperrige, schlecht koordinierende Anion und Base für eine Lewis-Base stehen.

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetall-Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) können sowohl in monomerer, dimerer als auch in oligomerer Form vorliegen.

Beispiele für solche schlecht koordinierenden Anionen sind z.B.



oder Sulfonate, wie Tosylat oder Triflat, Tetrafluorborate, Hexafluorophosphate oder -antimonate, Perchlorate, sowie voluminöse Cluster-Molekülanionen vom Typ der Carborane, beispielsweise $C_2B_9H_{12}^\ominus$ oder $CB_{11}H_{12}^\ominus$ sowie substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Anionen. Als Substituenten kommen solche in Frage, die auch für CpI und CpII beschrieben wurden. Beim Vorliegen solcher Anionen können π -Komplex-Verbindungen auch bei Abwesenheit von Aluminoxan als hochwirksame Polymerisationskatalysatoren wirken. Das ist vor allem dann der Fall, wenn ein X-Ligand eine Alkyl- oder Benzylgruppe darstellt. Es kann aber auch vorteilhaft sein, solche π -Komplexe mit voluminösen Anionen in Kombination mit Aluminiumalkylen, wie $(CH_3)_3Al$, $(C_2H_5)_3Al$, $(n\text{-}i\text{-Propyl})_3Al$, $(n\text{-}t\text{-Butyl})_3Al$, $(i\text{-Butyl})_3Al$, die isomeren Pentyl-, Hexyl- oder Octyl-Aluminiumalkyle, oder Lithiumalkylen, wie Methyl-Li, Benzyl-Li, Butyl-Li oder den entsprechenden Mg-organischen Verbindungen, wie Grignard-Verbindungen oder Zn-Organen, einzusetzen. Solche Metallalkyle übertragen einerseits Alkylgruppen auf das Zentralmetall, andererseits fangen sie Wasser oder Katalysatorgifte aus dem Reaktionsmedium bzw. Monomer bei Polymerisationsreaktionen ab. Beispiele für Aluminium- oder Borverbindungen, von denen solche Anionen abgeleitet werden können, sind:

- 20 Triethylammonium-tetraphenylborat,
- Tripropylammonium-tetraphenylborat,
- Tri(n-butyl)ammonium-tetraphenylborat,
- Tri(t-butyl)ammonium-tetraphenylborat,
- N,N-Dimethylanilinium-tetraphenylborat,
- 25 N,N-Diethylanilinium-tetraphenylborat,
- N,N-Dimethyl(2,4,6-trimethylanilinium)tetraphenylborat,
- Trimethylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- Triethylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- Tripropylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- 30 Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- Tri(sec-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,

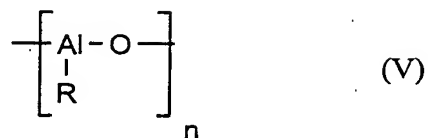
N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 N,N-Diethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 N,N-Dimethyl(2,4,5-trimethylanilinium)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Trimethylamminium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
 5 Triethylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
 Tripropylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
 Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
 Dimethyl(t-butyl)ammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
 N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
 10 N,N-Diethylanilinium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
 N,N-Dimethyl-(2,4,6-trimethylanilinium)-tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat;
 Dialkylammonium-Salze, wie:
 Di-(i-propyl)ammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat und
 Dicyclohexylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;
 15 Tri-substituierte Phosphonium-Salze, wie:
 Triphenylphosphonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Tri(o-tolyl)phosphonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Tri(2,6-dimethylphenyl)phosphonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Tritolylmethyl-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 20 Triphenylmethyl-tetraphenylborat (Trityl-tetraphenylborat),
 Trityl-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Silber-tetrafluorborat,
 Tris(pentafluorophenyl)boran,
 Tris(trifluormethyl)boran sowie die analogen Aluminium-Verbindungen.

25

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetall-Verbindungen bzw. Metallocen-Verbindungen können isoliert als Reinstoffe zur (Co)Polymerisation eingesetzt werden. Es ist aber auch möglich, sie "in situ" im (Co)Polymerisationsreaktor in einer dem Fachmann bekannten Weise zu erzeugen und zu verwenden.

30

Weitere Cokatalysatoren sind beispielsweise Aluminoxanverbindungen. Darunter werden solche der Formel (V)



verstanden, in der

R für C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder Benzyl steht und

n eine Zahl von 1 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

Es ist ebenso möglich, ein Gemisch verschiedener Aluminoxane oder ein Gemisch von deren Vorläufern (Aluminiumalkyle oder Alkylaluminiumhalogenide) in Kombination mit Wasser (in gasförmiger, flüssiger, fester oder gebundener Form, etwa als Kristallwasser) einzusetzen. Das Wasser kann auch als (Rest)Feuchte des Polymerisationsmediums, des Monomers oder eines Trägers wie Silikagel oder Alumosilikat zugeführt werden.

Die aus der eckigen Klammer von Formel (V) herausragenden Bindungen enthalten als Endgruppen des oligomeren Aluminoxans R-Gruppen oder AlR₂-Gruppen oder HO-Gruppen. Solche Aluminoxane liegen in der Regel als Gemisch mehrerer von ihnen mit unterschiedlicher Kettenlänge vor. Die Feinuntersuchung hat auch Aluminoxane mit ringförmiger oder käfigartiger Struktur ergeben. Aluminoxane sind marktgängige Verbindungen. Im speziellen Fall von R = CH₃ wird von Methylaluminoxanen (MAO) gesprochen.

Die Übergangsmetallverbindung/Übergangsmetallverbindungen und/oder der Cokatalysator/die Cokatalysatoren können sowohl als solche in homogener Form als auch einzeln oder gemeinsam in heterogener Form auf Trägern eingesetzt werden. Das

Trägermaterial kann hierbei anorganischer oder organischer Natur sein, wie Kieselgel, B_2O_3 , Al_2O_3 , $MgCl_2$, Cellulosederivate, Stärke und Polymere oder auch Schichtsilikate, wie Montmorillonite.

5 Trägermaterialien werden vorzugsweise thermisch und/oder chemisch vorbehandelt um den Wassergehalt bzw. die OH-Gruppenkonzentration definiert einzustellen oder möglichst niedrig zu halten. Eine chemische Vorbehandlung kann z.B. in der Umsetzung des Trägers mit Aluminiumalkyl bestehen. Anorganische Träger werden häufig vor
10 Verwendung auf $100^\circ C$ bis $1000^\circ C$ während 1 bis 100 Stunden erhitzt. Die Oberfläche solcher anorganischer Träger, insbesondere von Silica (SiO_2), liegt zwischen 10 und $1000\text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise zwischen 100 und $800\text{ m}^2/\text{g}$. Der Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,1 und 500 Mikrometer (μ), vorzugsweise zwischen 10 und $200\text{ }\mu$.

Das Verhältnis von Cokatalysator zu Katalysator liegt im Bereich $\leq 100\,000:1$,
15 bevorzugt $\leq 10\,000:1$, besonders bevorzugt $\leq 1\,000:1$, ganz besonders bevorzugt $\leq 300:1$.

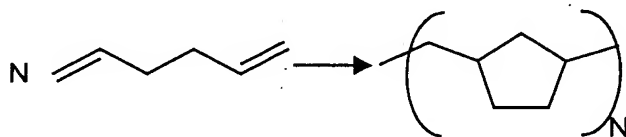
Durch Homo- oder Copolymerisation umzusetzende Olefine, i-Olefine, Cycloolefine, Alkine und Diolefine sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten-1, i-Buten, Penten-
20 1, Hexen-1, Octen-1, 3-Methyl-buten-1, 4-Methyl-penten-1-, 4-Methyl-hexen-1, 1,3-Butadien, Isopren, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien und 1,6-Octadien oder Methyloctadiene, Chloropren, Acetylen, Methylacetylen. Darüber hinaus kommen α -Olefine mit 20 und mehr C-Atomen in Frage. Selbst vinyl-terminierte Makromoleküle können als Comonomere einpolymerisiert werden und so zu Langkettenverzweigungen führen. So
25 werden die langkettenverzweigten Polymere vermutlich durch in-situ Copolymerisation der eingesetzten Monomere mit schon entstandenen Makromolekülen gebildet. Solche Seitenketten können dann Kettenlängen vergleichbar mit der Länge der Hauptkette erreichen.

30 Neben den genannten Dienen seien weiter als offenkettige, mono- und polycyclische die folgenden genannt: 5-Methyl-1,4-hexadien, 3,7-Dimethyl-1,6-octadien; Cyclo-

pentadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Cyclooctadien; Tetrahydroinden, Methyl-tetrahydroinden, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Bicyclo-(2,2,1)-heptadien(2,5), Norbornene mit Substituenten, wie Alkenyl, Alkyliden, Cycloalkenyl, Cycloalkyliden, so etwa 5-Methylen-2-norbornen (MNB), 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Isopropyliden-2-norbornen, 5-Vinyl-2-norbornen; Allylcyclohexen, Vinyl-cyclohexen.

Weitere bevorzugte Monomere neben den obengenannten sind: Dicyclopentadien, 1,4-Hexadien, 5-Methyl-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen. Es können selbstverständlich auch Gemische eingesetzt werden.

Mit α,ω -Diolefinen kann weiterhin eine cyclisierende Polymerisation durchgeführt werden, bei der beispielsweise aus 1,5-Hexadien Poly-(methylen-1,3-cyclopentan) gebildet wird:



α,ω -Diolefine können auch zur Erzeugung von Langkettenverzweigungen eingesetzt werden. Solche Diene sind z.B. das 1,5-Hexadien, das 1,7-Octadien, das 1,9-Decadien. Die gebildeten Seitenketten erreichen die Kettenlängen vergleichbar zur Hauptkette.

Benutzt man Trialkylsilyl-substituierte α,ω -Diolefine, kann nachträglich durch polymeranaloge Umsetzung eine funktionelle Gruppe eingeführt werden.

Die Olefine und Diolefine können weiterhin substituiert sein, beispielsweise mit Phenyl, substituiertem Phenyl, Halogen, Hydroxy, Boranyl, Diorganylamino der veresterten Carboxylgruppe, der Säureanhydridgruppe; Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Styrol, Methylstyrol, Divinylbenzol, Chlorstyrol, Fluorstyrol, Inden, 4-Vinyl-biphenyl, Vinyl-fluoren, Vinyl-anthracen, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Vinylsilan, Trimethylallylsilan, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen,

Isobutylen, Vinylcarbazol, Vinylpyrrolidon, Acrylnitril, Vinylether und Vinylester, Undecenol oder Vinylnorbornen.

5 Weiterhin sind erfindungsgemäß ringöffnende Polyadditionen, etwa von Lactonen, wie ϵ -Caprolacton oder δ -Valerolacton, von Lactamen, wie ϵ -Caprolactam oder von Epoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid oder von anderen cyclischen Ethern wie Tetrahydrofuran, möglich.

10 Einsetzbare Cycloolefine sind in den Anmeldungen WO-98/01483 und WO-98/01484 (z.B. in WO 98/01484, Seite 31, Zeile 20 bis Seite 34, Zeile 8) beschrieben.

Bevorzugte Monomere sind: Ethylen, Propylen, Buten, Hexen, Octen, 1,5-Hexadien, 1,6-Octadien, Cycloolefine, Methylmethacrylat, ϵ -Caprolacton, δ -Valerolacton und Acetylen. Es ist möglich, die genannten (Co)Polymerisationen in Gegenwart von
15 Wasserstoff, etwa zur Molmassen-Einstellung, durchzuführen.

Erfindungsgemäß herstellbare Elastomere sind beispielsweise solche des Typs Ethylen-Propylen-Copolymer (EPM), Ethylen-Buten-Copo (EBM), Ethylen-Penten-Copo, Ethylen-Hexen-Copo (EHM), Ethylen-Hepten-Copo, Ethylen-Octen-Copo
20 (EOM), Ethylen-Propylen-Buten-Copo, ataktisches Polypropylen (aPP), Propylen-Hexen-Copolymere, Propylen-Octen-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copo, die keine Vernetzer-Monomere enthalten, sowie Ethylen-Propylen-Dien-Copo (EPDM), Ethylen-Buten-Dien-Copo (EBDM), Ethylen-Hexen (bzw. Octen)-Dien-Copo (EHDM bzw. EODM), aPP ohne oder mit Vernetzermomeren, wie mit Ethylen-norbornen; der Anteil der Vernetzermomeren, z.B. des Diens, beträgt bis zu
25 20 Gew.-% aller Comonomerer, z.B. 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%. Bevorzugte Elastomere sind solche des Typs EPM, EHM, EHDM, aPP, ataktisches Polypropylen mit erhöhtem iso- oder syndio-taktischen Anteil und EPDM.

30

Solche Elastomere zeichnen sich durch eine gute Elastizität auch bei tiefen Temperaturen, durch weitgehend amorphe Struktur (keine oder niedrige Kristallinität, so ein Kristallinitätsgrad von kleiner als 25 %, bevorzugt kleiner als 15 %, besonders bevorzugt kleiner als 10 %, gemessen nach fachmännisch bekannten Methoden) mit
5 niedriger Glasübergangstemperatur T_g aus. Die T_g liegt bevorzugt bei 0°C oder darunter, besonders bevorzugt unter 0°C . Die Elastomere weisen Molmassen M_n von größer oder gleich 50 kg/mol, bevorzugt größer 200 kg/mol, besonders bevorzugt größer 500 kg/mol, auf. Erfindungsgemäß ist es insbesondere möglich, die genannten hohen Molmassen zu erreichen und eine gleichmäßige Verteilung der Comonomere
10 zu erzielen. Durch die gleichmäßige Verteilung wird im Falle von Dienen oder anderen vernetzungsfähigen Comonomeren eine hochwertige Vernetzung bei der Vulkanisation ermöglicht. Weiterhin ist es möglich, langkettenverzweigte Produkte zu erhalten, wobei die Länge der Seitenkette die Länge der Hauptkette erreichen kann.

15 Die mit den erfindungsgemäßen, gegebenenfalls geträgerten, Übergangsmetallverbindungen mit einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung durchzuführenden Homo- oder Copolymerisationen oder Polyadditionen werden im Bereich der angegebenen Temperaturen und Drücke adiabatisch oder isotherm durchgeführt. Das erfindungsgemäße
20 Verfahren wird in der Masse-, Lösungs-, Slurry- oder Gas-Phase durchgeführt. Die Lösungsphase bzw. die Slurry-Phase kann aus den Comonomeren allein, d.h. ohne Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels, gebildet werden. Für den Fall, dass ein Lösungsmittel mitverwendet wird, kommen hierfür inerte Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Benzin- bzw.
25 Dieselölfractionen (gegebenenfalls nach einer Hydrierung), Toluol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol oder Chlornaphthalin in Frage. Bei Lösungsmitteln mit niedrigem Siedepunkt kann durch Anlegen eines ausreichenden Reaktionsdruckes für die Einhaltung der flüssigen Phase gesorgt werden; solche Zusammenhänge sind dem Fachmann bekannt. Erfindungsgemäß wird in einem oder mehreren Reaktoren oder
30 Reaktionszonen, z.B. in Reaktorkaskaden, gearbeitet, wobei unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen gearbeitet werden kann. Es handelt sich dabei um

Hochdruckverfahren in Autoklaven oder Rohrreaktoren, um Lösungsverfahren als auch um Polymerisation in Masse, um Verfahren in der Slurry-Phase in Rührreaktoren oder Schlaufenreaktoren sowie um Verfahren in der Gas-Phase, wobei die Drücke für die Slurry-, Lösungs- und Gas-Phase nicht über 100 bar hinausgehen. Solche Polymerisationen können auch in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt werden. Alle diese Verfahren sind lange bekannt und dem Fachmann geläufig.

Die erfindungsgemäßen, gegebenenfalls geträgerten, Übergangsmetallverbindungen mit einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung ermöglichen durch die Donor-Akzeptor-Brücke eine definierte Öffnung der beiden Cyclopentadienylgerüste, bzw. der beiden Liganden in der Art eines Schnabels, wobei neben einer hohen Aktivität eine hohe Molmasse, eine kontrollierte Molekulargewichtsverteilung und ein einheitlicher Einbau von Comonomeren möglich sind. Infolge einer definierten schnabelartigen Öffnung ist auch Platz für voluminöse Comonomere. Eine hohe Einheitlichkeit in der Molekulargewichtsverteilung nämlich $M_w/M_n < 4$, bevorzugt < 3 , ergibt sich weiterhin aus dem einheitlichen und definierten Ort der durch Einschub (Insertion) erfolgenden Polymerisation (Single Site Catalyst).

Die D/A-Struktur kann eine Extra-Stabilisierung der Katalysatoren bis hin zu hohen Temperaturen bewirken, so dass die Katalysatoren auch im Bereich höherer und hoher Temperaturen von 50°C bis 80°C, bzw. 81°C bis 250°C eingesetzt werden können. Die mögliche thermische Dissoziation der Donor-Akzeptor-Bindung ist reversibel und führt durch diesen Selbstorganisations-Prozess und Selbstreparatur-Mechanismus zu besonders hochwertigen Katalysatoreigenschaften. Die thermische Dissoziation ermöglicht z.B. eine gezielte Verbreiterung der Molekulargewichts-Verteilung oder die Entstehung von bimodalen oder multimodalen Verteilungen, wodurch die Polymere besser verarbeitbar werden. Insbesondere gelingt mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren ein störungsfreies Wachstum der Polymerketten zu extrem hohen Molmassen.

Das gilt insbesondere auch für elastomere Homo- und Copolymere.

In einem weiten Temperaturbereich wird durch Polymerisations-Temperaturerhöhung zwar die Molmasse erniedrigt, jedoch ohne nennenswerte Aktivitätsminderung und ohne dass insgesamt der Bereich technisch interessanter hoher Molmassen und niedriger Glasübergangstemperaturen verlassen wird.

5

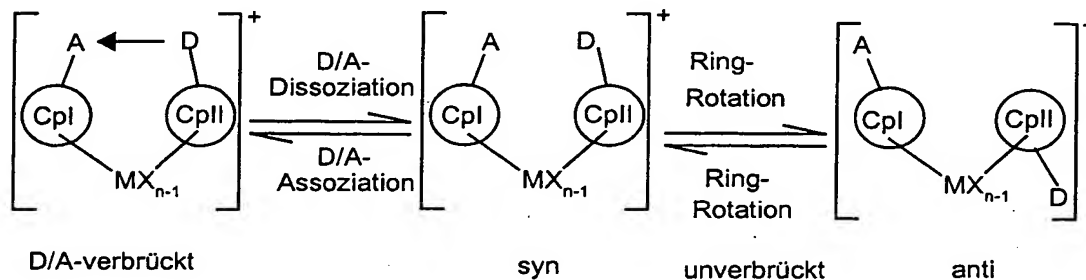
10

15

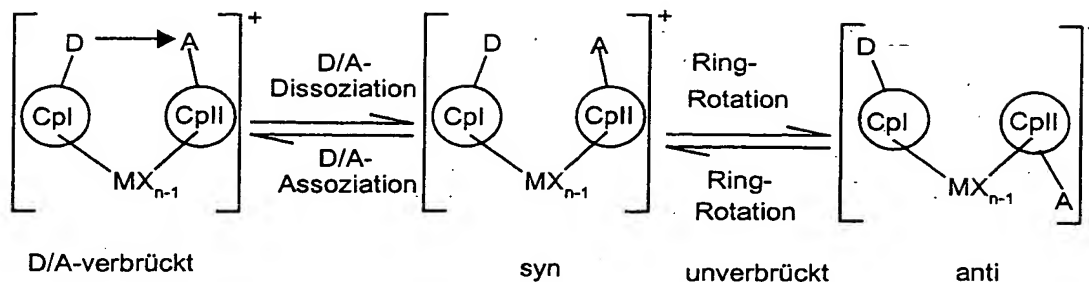
20

Es wurde weiterhin beobachtet, dass erfindungsgemäße Übergangsmetallverbindungen mit einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung geeigneter Symmetrie an geeigneten Monomeren eine regiospezifische (isotaktische, syndiotaktische) Polymerisation bewirken, jedoch im oberen Teil des genannten Temperaturbereichs am gleichen Monomer eine zunehmend unspezifische (ataktische) Verknüpfung der Monomereinheiten auslösen. Diese Erscheinung ist noch nicht vollständig untersucht, könnte jedoch in Übereinstimmung mit der Beobachtung stehen, dass koordinative Bindungen, die von einer ionischen Bindung überlagert sind, wie die Donor-Akzeptor-Bindungen in den erfindungsgemäßen Metallocen-Verbindungen, eine zunehmende Reversibilität bei höherer Temperatur zeigen. So wurde beispielsweise bei der Ethylen-Propylen-Copolymerisation beobachtet, dass bei gleichem Angebot beider Comonomerer bei tiefer Polymerisationstemperatur ein hoch Propylen-haltiges Copolymer gebildet wird, während mit steigender Polymerisationstemperatur der Propylengehalt zurückgeht, bis schließlich bei hoher Temperatur überwiegend Ethylen enthaltende Polymere entstehen.

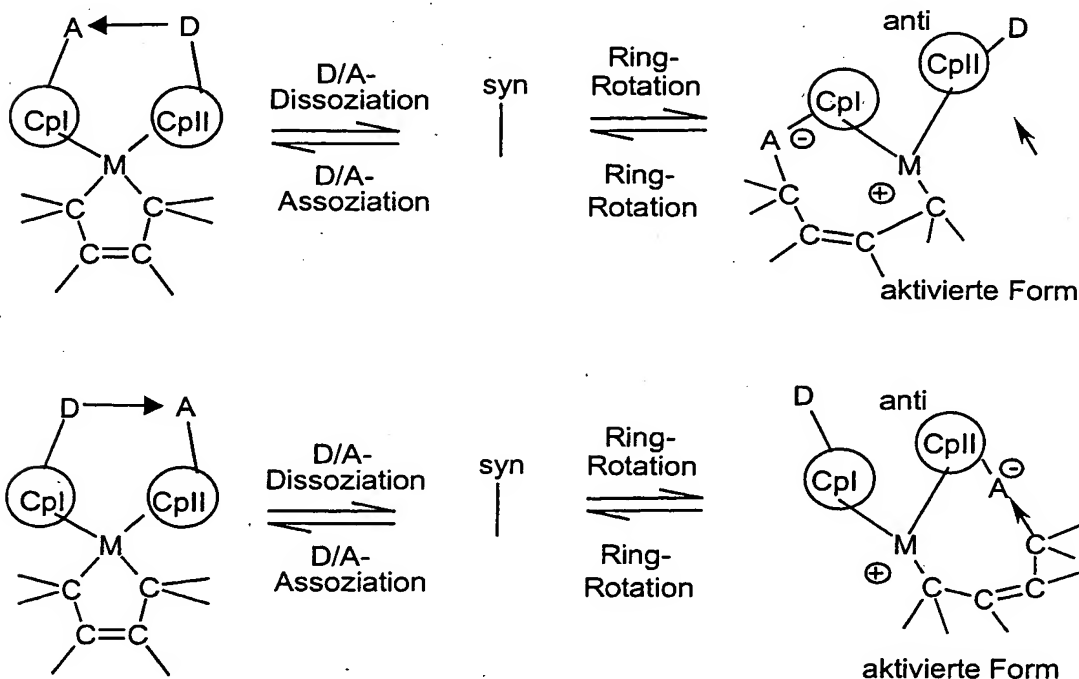
Die reversible Dissoziation und Assoziation der D/A-Struktur und die dadurch möglich werdende gegeneinander erfolgende Rotation der Liganden, beispielsweise der Cp-Gerüste, kann schematisch wie folgt dargestellt werden:



25



Eine weitere wertvolle Eigenschaft der erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatoren mit einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung besteht in der Möglichkeit zur Selbstaktivierung und damit einem Verzicht auf teure Cokatalysatoren. Hierbei bindet das Akzeptoratom A in der geöffneten Form der D/A-Metallocen-Verbindung einen X-Liganden unter Ausbildung einer zwitterionischen Struktur und erzeugt damit beim Übergangsmetall eine positive Ladung, während das Akzeptoratom A eine negative Ladung annimmt. Eine solche Selbstaktivierung kann intramolekular oder intermolekular erfolgen. Dies sei am Beispiel der Verknüpfung zweier X-Liganden zu einem Chelat-Liganden, nämlich des Butadiendiyl-Derivates, verdeutlicht:



Die Bindungsstelle zwischen dem Übergangsmetall M und H oder substituiertem oder nicht substituiertem C, etwa dem noch gebundenen C des im Formelbeispiel gezeigten Butadiendiyl-Dianions ist sodann der Ort für die Olefin-Insertion zur Polymerisation.

- 5 Weiterhin sind die erfindungsgemäßen, gegebenenfalls geträgerten, Übergangsmetallverbindungen mit einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung geeignet zur Herstellung sowohl thermoplastischer als auch elastomerer Polymerisate nach den verschiedenen, oben genannten Herstellungsverfahren, wobei sowohl hochkristalline Polymere mit optimiertem Schmelzbereich als auch amorphe Polymere mit optimierter Glas-
- 10 Polymere mit einer tiefen Glasübergangstemperatur unter 0°C und einer hohen Schmelztemperatur > 80°C im selben Material.

- Die herstellbaren Polymerisate eignen sich vorzüglich zur Herstellung von Form-
- 15 körnern aller Art, insbesondere Folien, Schläuche auch für medizinische Zwecke, Profile, Scheiben, optischen Datenspeicher-Medien, Kabelummantelungen und Extrudaten, für chirurgische Implantate, Laufflächenmaterialien von Ski, Schlagzähmodifikatoren von Thermoplasten etwa für Stoßfänger am Auto für Tür- und Fensterdichtungen, Zahnriemen etc.

20

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung.

Beispiel 1**Fluorenyllithium Li[flu]****Li(C₁₃H₉)**

5 Eine Lösung von Fluoren (11,09 g, 66,74 mmol) in 300 ml trockenem Pentan wurde bei -70°C mit BuLi (28,0 ml einer 2,5 molaren Lösung, 70,0 mmol) versetzt. Die erhaltene blässgelbe Lösung wurde unter Argon-Atmosphäre 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die orangegelbe Lösung wurde über eine Kanüle filtriert und der gelbe Rückstand mit Pentan (2 x 100 ml, jeweils ca. 15 Minuten unter Rückfluss) gewaschen und filtriert. Das orangegelbe Pulver wurde unter dynamischen Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was 9,10 g (79,2 %) lockeres orangefarbenes Pulver als Fluorenyllithium-Reinprodukt ergab.

15 ¹H-NMR: (400.13 MHz, THF-d₈), δ 7.86 (d, J = 7.53Hz, 2H), 7.25 (d, J = 7.96Hz, 2H), 6.75 (td, J₁ = 6.65 Hz, J₂ = 1.22Hz, 2H), 6.37 (t, J = 7.64Hz, 2H), 5.88 (s, 1H)

Beispiel 2**9-Diethylphosphinofluorenyllithium Li[Et₂P-flu]****Li[9-(C₂H₅)₂P-(C₁₃H₈)]**

20 Eine Suspension von Fluorenyllithium, (C₁₃H₉)Li, (2,728 g, 15,85 mmol) in 30 ml trockenem Pentan wurde bei -70°C mit einer Lösung von Chlordiethylphosphin, ClPEt₂, (1,974 g, 15,85 mmol) in 25 ml Pentan versetzt. Die Mischung wurde kurz bei -70°C gerührt und dann 6 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Die gelbe Suspension wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit, wobei 3,49 g (86,6%) eines orangefarbenen Öls zurückblieben, bei dem es sich laut 1-H- und 31-P-NMR-Spektroskopie um 9-Diethylphosphinofluoren handelte. Die so erhaltene Verbindung (9-Diethylphosphinofluoren, 3,388 g, 13,3 mmol) wurde mit 30 45 ml trockenem Pentan verdünnt und auf 0°C abgekühlt. Die gekühlte Lösung

wurde mit BuLi (5,4 ml einer 2,5 molaren Lösung, 13,5 mmol) versetzt und kurz gerührt. Die Mischung wurde unter gelegentlichem Erhitzen mit einem Fön noch 4,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich einige lockere orangefarbene Niederschläge bildeten. Die Reaktionsmischung wurde über eine Kanüle filtriert und
5 der Feststoff mit Pentan (2 x 5 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, wobei ein orangefarbener Feststoff zurückblieb, bei dem es sich laut 1-H- und 31-P-NMR-Spektroskopie um 9-Diethylphosphino fluorenyllithium handelte.

NMR:

10

^1H (400.13 MHz, THF- d_8), δ 7.79 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 6.76 (dt, $J_1 = 6.8$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, 2H), 6.41 (dt, $J_1 = 6.8$ Hz, $J_2 = 0.8$ Hz, 2H), 2.08 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 0.90 (m, 6H).

15

^{31}P (161.9 MHz, THF- d_8), δ -40.4 (Singulett)

Beispiel 3**Diphenyl-brom-boran (Diphenyl-borobromid) Ph_2BBr** **$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$**

20

In einem 500 mL Zweihalskolben wurden unter Argon 43,3 g (101,4 mmol) Tetraphenylzinn SnPh_4 vorgelegt und auf -70°C abgekühlt. Bei -70°C wurden 50,8 g (202,8 mmol) BBr_3 unter Rühren langsam mit einer Spritze zugegeben. Bei 0°C zeigte sich eine starke exotherme Reaktion, wodurch die Innentemperatur auf ca.
25 40°C kurzfristig anstieg. Die Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann auf 220°C aufgeheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das Produkt Ph_2BBr wurde durch eine fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt.

Kp_{0,1} 90°-95 °C

Ausbeute: 39,22 g (78,9 % der Theorie)

5

¹¹B-NMR (128.4 MHz, d₈-Toluol) δ +66.1 (Singulett)

Beispiel 4

Diphenylboranyl-trimethylsilyl-cyclopentadien Ph₂B-cp-SiMe₃

10

(C₆H₅)₂B-(C₅H₄)-Si(CH₃)₃

In einem 1 L Zweihalskolben wurden unter Argon 9,69 g (70,1 mmol) Trimethylsilyl-cyclopentadien (Fa. Fluka) und 600 mL n-Pentan bei -50°C vorgelegt. Hierzu wurden 43,8 mL (70,1 mmol) Butyl-lithium (BuLi) 1,6 molar in n-Hexan tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe von BuLi wurde die gelbe Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde auf -20°C abgekühlt und eine Lösung von 17,16 g (70,1 mmol) Ph₂BBr in 50 mL n-Pentan bei -20°C zugetropft. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, über eine D3-Fritte filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingeeengt. Das Produkt ist ein gelbes Öl, welches laut NMR ein Isomerengemisch ist.

20

Ausbeute: 17,5 g (82,8%)

Beispiel 5

25

1-Diphenylboranylcyclopentadienyl-zirkoniumtrichlorid [Ph₂B(cp)ZrCl₃]

[(C₆H₅)₂B(C₅H₄)ZrCl₃]

In einem 0,5 L Zweihalskolben wurden unter Argon 24,8 g (106,5 mmol) Zirkoniumtetrachlorid und 150 mL Toluol vorgelegt. Die weisse Suspension wurde auf -20°C abgekühlt und eine Lösung von 30,68 g (101,4 mmol) Diphenylboranyl-trimethylsilyl-cyclopentadien in 150 mL Toluol zugegeben. Die braune Suspension

30

wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und über eine D3-Fritte filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne eingengt. Der braune Rückstand wurde mehrmals mit n-Hexan ausgerührt, wobei ein braunes Pulver entstand. Dieses wurde im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5

Ausbeute: 26,26 g (60,7 % der Theorie)

Beispiel 6

9-Diethylphosphinofluorenyl-1-diphenylboranylcyclopentadienyl-zirkonium-dichlorid

10

$[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBP}(\text{Ph})_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{C}_{13}\text{H}_8)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_2]$

In einem Schlenkrohr wurden unter Argon 0,63 g (2,4 mmol) Li-[Et₂P-flu] bei Raumtemperatur in 60 mL Toluol vorgelegt, und eine Lösung von 1,03 g (2,4 mmol) Ph₂B(cp)ZrCl₃ in 30 mL Toluol bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Die Suspension verfärbte sich von gelb nach braun. Nach 4 h Raumtemperatur wurde filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt und 3 mal mit 15 mL Pentan ausgerührt. Der hellbraune Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

15

Ausbeute: 1,04 g (67 % der Theorie)

20

NMR:

¹H (400.13 MHz, CD₂Cl₂) δ +8.23 (d, 9 Hz, 2H, *flu*), +7.84 (d, 9 Hz, 2H, *flu*), +7.67 (pseudo-t, 7.7 Hz, 2H, *flu*), +7.4 (m, *Ph*), +7.35 (pseudo-t, 7.6 Hz, 2H, *flu*), +7.26 (m, *Ph*), +6.65 (m, 2H, *cp*), +6.25 (pseudo-t, 2.5 Hz, 2H, *cp*), +2.54 (m, 4H, *CH*₂), +1.04 (m, 6H, *CH*₃)

25

¹¹B (128.38 MHz, CD₂Cl₂) δ -4.6 (verbreitertes Singulett)

30

³¹P (161.98 MHz, CD₂Cl₂) δ +30.0 (verbreitertes Singulett)

Beispiel 7**Ethen-Polymerisation**

5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A Stahlautoklaven wurden 100 ml
 trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol vorgelegt und bei 40°C mit einer
 Injektionsspritze der Katalysator zugegeben. Als Katalysator dienten 5×10^{-8} mol
 $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PPh}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ in 0,33 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung
 (0,5 mmol Al). Mit Ethen wurden konstant 10 bar eingestellt. Die Polymerisation lief
 10 im Temperaturbereich 40°C bis 48°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das
 gebildete Polyethen wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit
 Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei
 80°C getrocknet.

15 Polymerausbeute: 1,0 g
 Katalysator-Aktivität: 40,0 Tonnen PE pro mol Zr und Stunde

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 20,33 \text{ dl/g}$
 entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_η : 3887 kg/mol
 gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 4,96 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,700$

20

DSC: (1. Aufheizung) Schmelztemperatur: $T_m = 145^\circ\text{C}$
 Schmelzenthalpie: $H_m = 256 \text{ J/g}$

25

DSC: (2. Aufheizung) Schmelztemperatur: $T_m = 138^\circ\text{C}$
 Schmelzenthalpie: $H_m = 133 \text{ J/g}$

Beispiel 8**Ethen-Polymerisation**

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol vorgelegt und bei 80°C mit einer Injektionsspritze der Katalysator zugegeben. Als Katalysator dienten $7,5 \times 10^{-8}$ mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBEt}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ in 0,5 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (0,75 mmol Al). Mit Ethen wurden konstant 10 bar eingestellt. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 80°C bis 86°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polyethen wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute: 1,2 g

Katalysator-Aktivität: 32,0 Tonnen PE pro mol Zr und Stunde

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 13,84 \text{ dl/g}$

entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_η : 2244 kg/mol

gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 4,96 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,700$

DSC: (1. Aufheizung)

Schmelztemperatur: $T_m = 145^\circ\text{C}$

Schmelzenthalpie: $H_m = 256 \text{ J/g}$

DSC: (2. Aufheizung)

Schmelztemperatur: $T_m = 138^\circ\text{C}$

Schmelzenthalpie: $H_m = 149 \text{ J/g}$

Beispiel 9**Ethen-Hexen-Copolymerisation**

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 g trockenes, unter Inertgas destilliertes 1-Hexen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur

von 40°C wurde der Druck mit Ethen auf 15 bar eingestellt. Als Katalysator dienten $2,5 \times 10^{-7}$ mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{P}(\text{Ph})_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 1,65 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (2,5 mmol Al). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 40°C bis 45°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute:	13,7 g
Katalysator-Aktivität:	109,6 Tonnen Kautschuk pro mol Zr und Stunde
NMR:	Hexen: 42 Gew.%
	Ethen: 58 Gew.%

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 3,74 \text{ dl/g}$

DSC: (2.Aufheizung) Glasübergangstemperatur: $T_g = -63^\circ\text{C}$
 breiter Schmelzbereich von -55°C bis $+125^\circ\text{C}$
 Schmelzenthalpie: $H_m = 29 \text{ J/g}$

Beispiel 10

Propen-Polymerisation

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurde ca. 1 mol Propen vorgelegt und bei 20°C die Polymerisation in Masse durch Katalysatorzugabe mittels einer Druckschleuse gestartet. Als Katalysator dienten 1×10^{-6} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{P}(\text{Ph})_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ in 6,6 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (10 mmol Al). Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 20°C bis 22°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete elastomere Polypropen wurde

mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute: 7,0 g

5 Katalysator-Aktivität: 14,0 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

NMR (Triadenanalyse): 5 % isotaktisch (mm)

21 % ataktisch (mr/rm)

74 % syndiotaktisch (rr)

10

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 3,23 \text{ dl/g}$

entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_n : 588 kg/mol

gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 1,02 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,780$

15 DSC: (1. Aufheizung) teilkristalin Glasübergangstemperatur: $T_g = +1^\circ\text{C}$

Schmelztemperatur: $T_m = 87^\circ\text{C}$ DSC: (2. Aufheizung) amorph Glasübergangstemperatur: $T_g = -1^\circ\text{C}$

Beispiel 11

20 Ethen-Propen-Copolymerisation

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 10 g Propen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 40°C wurde der Druck von 3 bar mit Ethen auf 5 bar erhöht. Als Katalysator dienen 1×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBPh}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 1,65 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (1 mmol Al). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 5 bar auf 7 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 40°C bis 45°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

30

Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

- 5 Polymerausbeute: 4,1 g
 Katalysator-Aktivität: 82,0 Tonnen EP-Kautschukpro mol Zr und Stunde

FTIR: Propen: 57 Gew.-%
 Ethen: 43 Gew.-%

10

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 6,04 \text{ dl/g}$
 entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_{η} : 769 kg/mol
 gemäß $[\eta] = k \cdot M^{\alpha}$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ dl/g}$ $\alpha = 0,710$

- 15 DSC: (2. Aufheizung) Glasübergangstemperatur: $T_g = -54^{\circ}\text{C}$
 Schmelztemperatur: $T_m = -20^{\circ}\text{C}$
 Schmelzenthalpie: $H_m = 8 \text{ J/g}$

20

Auch bei analog durchgeführten Polymerisationen oberhalb von 45°C wurden sehr hochmolekulare EP-Kautschuke erhalten, z.B. wurde bei der Polymerisationstemperatur T_p 60°C bis 63°C eine Grenzviskosität η in ODCB bei 140°C von 4,01 dl/g gemessen und bei $T_p = 80^{\circ}\text{C}$ bis 81°C wurde ein η -Wert von 2,45 dl/g ermittelt.

Beispiel 12

25 **Ethen-Propen-Copolymerisation**

In einem trockenen, Sauerstoff-freien, 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol 10 g Propen und 0,35 mmol einer 1 molaren toluolischen Triisobutylaluminium-(TIBA)-lösung vorgelegt. Bei einer 30 Innentemperatur von 40°C wurde der Druck von 3 bar mit Ethen auf 5 bar erhöht. Als Katalysator dienten $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol } [(flu)Et_2PBPh_2(cp)ZrCl_2]$ in 0,25 ml einer

1 molaren toluolischen TIBA-Lösung (25 μmol) und 1 μmol N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat in Chlorbenzol (1 μmol / 1 ml). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 5 bar auf 7 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 40°-42°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute: 2,0 g
Katalysator-Aktivität: 16,0 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

FTIR: Propen: 31 Gew.-%
Ethen: 69 Gew.-%

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 4,71 \text{ dl/g}$
entspricht einer berechneten mittleren Molmasse $M_{\eta} = 541 \text{ kg/mol}$
gemäß $[\eta] = k \cdot M^{\alpha}$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

DSC: (2.Aufheizung) teilkristallines Copolymer

Glasübergangstemperatur: $T_g = -47^{\circ}\text{C}$

Schmelztemperatur: $T_m = 81^{\circ}\text{C}$

Schmelzenthalpie: $H_m = 57 \text{ J/g}$

Beispiel 13

Ethen-Propen-Copolymerisation

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 10 g Propen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 60°C wurde der Druck von 4 bar mit Ethen auf 6 bar erhöht.

Als Katalysator dienten 2×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBEt}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 1,32 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (2 mmol Al). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 6 bar auf 8 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 60°C bis 64°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute: 2,7 g
Katalysator-Aktivität: 27,0 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

FTIR: Propen: 42 Gew.-%
Ethen: 58 Gew.-%

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C : $[\eta] = 4,63 \text{ dl/g}$
entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_η : 529 kg/mol
gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

DSC: (2. Aufheizung) Glasübergangstemperatur: $T_g = -56^\circ\text{C}$
Schmelztemperatur: $T_m = -16^\circ\text{C} / +87^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie: $H_m = 17 \text{ J/g}$

Beispiel 14

Ethen-Propen-Copolymerisation

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 10 g Propen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 40°C wurde der Druck von 3 bar mit Ethen auf 5 bar erhöht.

Als Katalysator dienten 1×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBPPh}_2(3\text{-Me-cp})\text{ZrCl}_2]$ und 0,66 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (1 mmol Al). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 5 bar auf 7 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 40°C bis 44°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute: 2,3 g
46,0 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

FTIR: Propen: 59 Gew.-%
Ethen: 41 Gew.-%

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 3,96 \text{ dl/g}$
entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_η : 425 kg/mol
gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

DSC: (2. Aufheizung) Glasübergangstemperatur: $T_g = -55^\circ\text{C} / -46^\circ\text{C}$
Schmelztemperatur: $T_m = -15^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie: $H_m = 1 \text{ J/g}$

Beispiel 15

Ethen-Propen-Copolymerisation

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 10 g Propen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 40°C wurde der Druck von 3 bar mit Ethen auf 5 bar erhöht.

Als Katalysator dienten 2×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBPh}_2(\text{Ph-cp})\text{ZrCl}_2]$ und 1,32 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (2 mmol Al). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 5 bar auf 7 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 40°C bis 44°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute: 1,25 g
Katalysator-Aktivität: 12,5 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

FTIR: Propen: 39 Gew.-%
Ethen: 61 Gew.-%

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 4,95 \text{ dl/g}$
entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_{η} : 581 kg/mol
gemäß $[\eta] = k \cdot M^{\alpha}$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

DSC: (2. Aufheizung) Glasübergangstemperatur $T_g = -52^\circ\text{C}$
breiter Schmelzbereich zwischen -46°C und $+126^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie: $H_m = 23 \text{ J/g}$

Beispiel 16

Ethen-Propen-Copolymerisation

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 150 mg im HV entgastes (10 Minuten / 10^{-3} bar) unter Argon gelagertes, ungetrocknetes Montmorillonit K10

(Fa. Fluka) und 0,3 mmol TIBA (1 m in Toluol) vorgelegt und 10 g Propen einkondensiert. Bei einer Innentemperatur von 50°C wurde der Druck von 3,5 bar mit Ethen auf 5,5 bar erhöht. Als Katalysator dienten 5×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBEt}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 0,09 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (0,15 mmol Al, Al/Zr = 300).

5 Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 5,5 bar auf 7,5 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 50°C bis 60°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

10 Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute: 4,3 g

Katalysator-Aktivität: 17,2 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

15

FTIR: Propen: 58 Gew.-%
Ethen: 42 Gew.-%

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 5,72 \text{ dl/g}$

20 entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_n : 712 kg/mol

gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

DSC: (2. Aufheizung) Glasübergangstemperatur $T_g = -55^\circ\text{C}$

Schmelztemperatur: $T_m = -27^\circ\text{C}$

25

Schmelzenthalpie: $H_m = 11 \text{ J/g}$

Beispiel 17**Ethen-Propen-Copolymerisation**

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 100 mg im Hochvakuum entgastes (10 Minuten / 10^{-3} bar) unter Argon gelagertes, ungetrocknetes Montmorillonit K10 (Fa. Fluka) und 0,2 mmol TIBA (1 m in Toluol) vorgelegt und 10 g Propen eingekondensiert. Bei einer Innentemperatur von 50°C wurde der Druck von 3 bar mit Ethen auf 4,5 bar erhöht. Als Katalysator dienten 5×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBEt}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 0,09 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (0,15 mmol Al, Al/Zr = 300). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 4,5 bar auf 8 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 50°C bis 55°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute: 4,05 g
Katalysator-Aktivität: 16,2 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

FTIR: Propen: 49 Gew.-%
Ethen: 51 Gew.-%

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 7,20$ dl/g
entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_η : 985 kg/mol
gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

DSC: (2. Aufheizung) Glasübergangstemperatur $T_g = -54^\circ$
Schmelztemperatur: $T_m = -10^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie: $H_m = 11$ J/g

Beispiel 18**Ethen-Propen-Copolymerisation**

5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 0,3 mmol TIBA (1 m in Toluol) vorgelegt. 10 g Propen einkondensiert. Bei einer Innentemperatur von 50°C wurde der Druck von 3,5 bar mit Ethen auf 5,5 bar erhöht. Als Katalysator dienten 5×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBPh}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 0,09 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (0,15 mmol Al, Al/Zr = 300). Der Katalysator wurde über eine Druck-

10 schleuse zugegeben und der Druck von 5,5 bar auf 7,5 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 50°C bis 54°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

15 Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute: 4,0 g

20 Katalysator-Aktivität: 16,0 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

FTIR: Propen: 59 Gew.-%

Ethen: 41 Gew.-%

25 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 5,53 \text{ dl/g}$
entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_η : 679 kg/mol
gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

30 DSC: (2. Aufheizung) Glasübergangstemperatur $T_g = -55^\circ\text{C}$
Schmelztemperatur: $T_m = -22^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie: $H_m = 8 \text{ J/g}$

Beispiel 19**Ethen-Propen-Copolymerisation**

5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 150 mg im HV entgastes (10 Minuten / 10^{-3} bar) unter Argon gelagertes, ungetrocknetes Montmorillonit K 10 (Fa.Fluka) und 0,3 mmol TIBA (1 m in Toluol) vorgelegt. 10 g Propen ein-

10 kondensiert. Bei einer Innentemperatur von 50°C wurde der Druck von 3,5 bar mit Ethen auf 5,5 bar erhöht. Als Katalysator dienten 5×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBPh}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 0,09 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (0,15 mmol Al; Al/Zr = 300). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zuge-

geben und der Druck von 5,5 bar auf 7,5 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 50°C bis 55°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

15

Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

20

Polymerausbeute: 4,8 g
Katalysator-Aktivität: 19,2 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

FTIR: Propen: 68 Gew.-%
Ethen: 32 Gew.-%

25

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 4,61 \text{ dl/g}$
entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_{η} : 526 kg/mol
gemäß $[\eta] = k \cdot M^{\alpha}$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

30

DSC: (2. Aufheizung) Glasübergangstemperatur $T_g = -42^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie: $H_m = 0 \text{ J/g}$

Beispiel 20**Ethen-Propen-Copolymerisation**

5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 150 mg im HV entgastes (10 Minuten / 10^{-3} bar) unter Argon gelagertes, ungetrocknetes Montmorillonit K 10 (Fa. Fluka) und 0,2 mmol TIBA (1 m in Toluol) vorgelegt. 10 g Propen einkondensiert. Bei einer Innentemperatur von 50°C wurde der Druck von 3,5 bar mit Ethen auf 10 5,5 bar erhöht. Als Katalysator dienten 5×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBPh}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 0,033 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (0,05 mmol Al, Al/Zr = 100). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 5,5 bar auf 7,5 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 50°C bis 54°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

15

Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

20

Polymerausbeute: 2,9 g
Katalysator-Aktivität: 11,6 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

FTIR: Propen: 51 Gew.-%
Ethen: 49 Gew.-%

25

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 5,72 \text{ dl/g}$
entspricht einer berechneten mittleren Molmasse $M_n: 712 \text{ kg/mol}$
gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

DSC: (2. Aufheizung)	Glasübergangstemperatur	$T_g = -55^\circ\text{C}$
	Schmelztemperatur:	$T_m = -22^\circ\text{C}$
	Schmelzenthalpie:	$H_m = 4 \text{ J/g}$

5

Beispiel 21**Ethen-Propen-Ethylidennorbornen-Terpolymerisation**

10 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol, 0,3 mmol TIBA (1m in Toluol) und 2 g 5-Ethyliden-2-norbornen und 10 g Propen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 50°C wurde der Druck von 3,5 bar mit Ethen auf 5,5 bar erhöht. Als Katalysator dienten 5×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBPh}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 0,09 ml einer 10%igen toluo-

15 lischen MAO-Lösung (0,15 mmol Al, Al/Zr = 300). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 5,5 bar auf 7,5 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 50°C bis 52°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrocken-

20 schrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute: 2,5 g
 Katalysator-Aktivität: 10,0 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

25 FTIR: Propen: 45 Gew.-%
 Ethen: 51 Gew.-%
 ENB: 4 Gew.-%

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 5,23 \text{ dl/g}$
 30 entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_n : 679 kg/mol
 gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

DSC: (2. Aufheizung)	Glasübergangstemperatur	$T_g = -52^\circ\text{C}$
	Schmelztemperatur:	$T_m = -19^\circ\text{C}$
	Schmelzenthalpie:	$H_m = 6 \text{ J/g}$

5

Beispiel 22**Ethen-Propen-Ethylidennorbornen-Terpolymerisation**

10

15

20

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol, 150 mg im HV entgastes (10 Minuten / 10^{-3} bar) unter Argon gelagertes, ungetrocknetes Montmorillonit K 10 (Fa. Fluka) und 0,3 mmol TIBA (1m in Toluol) und 2 g 5-Ethyliden-2-norbornen und 10 g Propen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 50°C wurde der Druck von 3,5 bar mit Ethen auf 5,5 bar erhöht. Als Katalysator dienten 5×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBPh}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 0,09 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (0,15 mmol Al, $\text{Al/Zr} = 300$). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 5,5 bar auf 7,5 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 50°C bis 54°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

25

Polymerausbeute:	3,3 g
Katalysator-Aktivität:	13,2 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

FTIR:	Propen:	46 Gew.-%
	Ethen:	50 Gew.-%
	ENB:	4 Gew.-%

30

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C : $[\eta] = 4,28 \text{ dl/g}$
entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_η : 474 kg/mol

gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

DSC: (2. Aufheizung) Glasübergangstemperatur $T_g = -51^\circ\text{C}$
 Schmelztemperatur: $T_m = -13^\circ\text{C}$
 Schmelzenthalpie: $H_m = 6 \text{ J/g}$

Beispiel 23

Ethen-Propen-Ethylidennorbornen-Terpolymerisation

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Pentan, 10 g Propen und 1 g 5-Ethyliden-2-norbornen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 40°C wurde der Druck von 4,0 bar mit Ethen auf 6,0 bar erhöht. Als Katalysator dienten $2 \times 10^{-7} \text{ mol}$ $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBPPh}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 0,66 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (2,0 mmol Al). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 6,0 bar auf 8,0 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 40°C bis 44°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10. ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute: 4,6 g
 Katalysator-Aktivität: 46,0 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

FTIR: Propen: 41 Gew.-%
 Ethen: 54 Gew.-%
 ENB: 5 Gew.-%

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C : $[\eta] = 5,54 \text{ dl/g}$
 entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_η : 680 kg/mol

gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

DSC: (2. Aufheizung)	Glasübergangstemperatur	$T_g = -49^\circ\text{C}$
	Schmelztemperatur:	$T_m = -3^\circ\text{C}$
	Schmelzenthalpie:	$H_m = 18 \text{ J/g}$

5

Beispiel 24**Ethen-Propen-Ethylidennorbornen-Terpolymerisation**

10

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol, 10 g Propen und 2 g 5-Ethyliden-2-norbornen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 40°C wurde der Druck von 3,0 bar mit Ethen auf 5,0 bar erhöht. Als Katalysator dienten $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol}$ $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBPPh}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 0,99 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (1,5mmol Al). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der

15 Druck von 5,0 bar auf 7,0 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 40°C bis 46°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

20

Polymerausbeute:	3,7 g
Katalysator-Aktivität:	49,3 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

25

FTIR:	Propen:	51 Gew.-%
	Ethen:	45 Gew.-%
	ENB:	4 Gew.-%

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C : $[\eta] = 7,01 \text{ dl/g}$
 entspricht einer berechneten mittleren Molmasse M_n : 949 kg/mol
 gemäß $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ mit $k = 4,00 \cdot 10^{-4}$ $\alpha = 0,710$

30

DSC: (2. Aufheizung)	Glasübergangstemperatur	$T_g = -50^\circ\text{C}$
	Schmelztemperatur	$T_m = -19^\circ\text{C}$
	Schmelzenthalpie:	$H_m = 3 \text{ J/g}$

5 **Beispiel 25****Ethen-Propen-Ethylidennorbornen-Terpolymerisation**

10 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes n-Hexan, 10 g Propen und 1 g 5-Ethyliden-2-norbornen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 60°C wurde der Druck von 4 bar mit Ethen auf 6 bar erhöht. Als Katalysator dienten $1,5 \times 10^{-7}$ mol [(flu)Et₂PBPh₂(cp)ZrCl₂] und 0,99 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (1,5mmol Al). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 6 bar auf 8 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 15 60°C bis 64°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

10	Polymerausbeute:	2,31 g
20	Katalysator-Aktivität:	30,8 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

FTIR:	Propen:	37 Gew.-%
	Ethen:	55 Gew.-%
	ENB:	8 Gew.-%

25

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C : $[\eta] = 2,91 \text{ dl/g}$

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung
von Polystyrolstandards)

$M_w = 268 \text{ kg/mol}$

$M_n = 60 \text{ kg/mol}$

bimodale Verteilung

$M_{\text{Peak1}} = 233 \text{ kg/mol}$

$M_{\text{Peak2}} = 17 \text{ kg/mol}$

DSC: (2. Aufheizung)

Glasübergangstemperatur

$T_g = -50^\circ\text{C}$

Schmelztemperatur:

$T_m = -5^\circ\text{C}$

Schmelzenthalpie:

$H_m = 22 \text{ J/g}$

Vergleichsbeispiel 1 (Propen-Polymerisation)

In einen trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurde ca. 1 Mol Propen vorgelegt und bei 20°C die Polymerisation in Masse durch Katalysatorzugabe mittels einer Druckschleuse gestartet. Als Katalysator dienten $1 \times 10^{-6} \text{ Mol}$ $[(\text{Me}_3\text{Si-cp})\text{Ph}_2\text{PBCl}_2(\text{Cp})\text{ZrCl}_2]$ und $1 \times 10^{-2} \text{ Mol}$ MAO in 9 ml Toluol.

Die Innentemperatur stieg von 20° auf 24°C . Nach einer Stunde konnten nach Aufarbeitung mit Ethanol/Salzsäure und Trocknung 3,2 g eines kautschukartigen Polypropylens isoliert werden.

Katalysator-Aktivität:

3,2 Tonnen pro mol·h

DSC:

amorphes PP, $T_g = -4^\circ\text{C}$

GPC (Polystyrol-Eichung):

$M_w = 143 \text{ kg/mol}$

$M_n = 28 \text{ kg/mol}$

Grenzviskosität (o-Cl₂-benzol, 140°C)

$\eta = 0,66 \text{ dl/g}$

NMR (Triadenanalyse)

37 % isotaktisch

42 % ataktisch

21 % syndiotaktisch

Hier wird die deutlich niedrigere Molmasse und Katalysatoraktivität deutlich.

Vergleichsbeispiel 2 (Ethen-Propen-Copolymerisation)

5 In einen trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 10 g Propen vorgelegt. Bei 20°C wurde mittels einer Druckschleuse unter Druck der Katalysator zugegeben und sofort der Innendruck von 2,5 bar mit Ethen auf 6,5 bar erhöht. Die Innentemperatur stieg auf 28°C. Als Katalysator diente eine ca. 10 Minuten bei Raumtemperatur präformierte Mischung von 5×10^{-7} Mol $[(\text{Me}_3\text{Si-cp})\text{Ph}_2\text{PBCl}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 5×10^{-3} Mol Methylalumoxan (MAO) in 4,1 ml Toluol.

Die Polymerisation wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

	Polymerausbeute:	5,2 g
15	KatalysatorAktivität:	20,8 Tonnen EP-Kautschuk pro Mol Katalysator und Stunde
	Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C:	$[\eta] = 1,51 \text{ dl/g}$
	GPC in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C:	$M_w = 309 \text{ kg/mol}$, $M_n = 106 \text{ kg/mol}$
	IR:	46 Gew.-% Propen, 54 Gew.-% Ethen
20	DSC:	amorphes Copolymer mit $T_g = -55^\circ\text{C}$

In Anbetracht der niedrigen Polymerisationstemperatur ist eine ungenügende Molmasse, die bei höheren Polymerisationstemperaturen deutlich schlechter werden wird, zu beobachten.

25

Vergleichsbeispiel 3 (Ethen-Propen-Ethylidennorbornen-Terpolymerisation)

Es wurde wie in Vergleichsbeispiel 2 verfahren, als Katalysator dienten jedoch 5×10^{-7} mol $\text{rac}[(\text{ind})\text{Et}_2\text{PBCl}_2(\text{ind})\text{ZrCl}_2]$ aktiviert mit 5×10^{-3} Mol MAO. Der Innendruck wurde mit Ethen um 2 bar erhöht. Die Polymerisation fand in Gegenwart von 1 g Ethyliden-Norbornen (ENB) statt. Das gebildete Terpolymer (1,5 g) enthielt

30

63 Gew.-% Ethen, 35 Gew.-% Propen, 2 Gew.-% ENB. Die Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C betrug 1,86 dl/g. Die GPC-Messung in o-Cl₂-benzol bei 140°C ergab $M_w = 460$ kg/mol, $M_n = 203$ kg/mol. Die DSC-Messung in der 2. Aufheizung zeigte ein amorphes Polymer mit einem Glasübergang $T_g = -50^\circ\text{C}$.

5

In Anbetracht der niedrigen Polymerisationstemperatur ist eine ungenügende Molmasse, die bei höheren Polymerisationstemperaturen deutlich schlechter werden wird, zu beobachten.

10 Vergleichsbeispiel 4 (Ethen-Propen-ENB-Terpolymerisation)

Es wurde wie im vorstehenden Beispiel verfahren, aber die MAO-Menge betrug nur 1×10^{-3} Mol und die Polymerisationstemperatur 40 bis 45°C. Die Katalysatoraktivität war 4,4 Tonnen EPDM pro Mol Katalysator und Stunde. Die Grenzviskosität (o-Cl₂-benzol, 140°C) betrug 1,34 dl/g. Die Glasstufe war bei $T_g = -52^\circ\text{C}$.

15

Deutlich wird die niedrige Aktivität und Molmasse.

Vergleichsbeispiel 5 (Ethen-Propen-ENB-Terpolymerisation)

20

Es wurde wie im vorstehenden Beispiel verfahren, jedoch wurde bei 40 bis 46°C in Gegenwart von 2 g ENB und mit 5×10^{-3} Mol MAO polymerisiert. Die Katalysatoraktivität war 11,2 Tonnen EPDM-Kautschuk pro Mol Katalysator und Stunde. Der η -Wert (o-Cl₂-benzol, 140°C) = 1,50 dl/g. $M_w = 302$ kg/mol, $M_n = 112$ kg/mol.

25

Die Copolymer-Zusammensetzung war:

69 Gew.-% Ethen, 28 Gew.-% Propen, 3 Gew.-% ENB.

Die Glasstufe lag bei $T_g = -42^\circ\text{C}$.

30

Geringe Aktivität verbunden mit ungenügendem ENB-Einbau.

Patentansprüche

1. Übergangsmetallverbindungen mit wenigstens zwei Liganden und mindestens einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Liganden, wobei
5 wenigstens ein Ligand ein Fluorenylligand ist und die Übergangsmetallverbindung an wenigstens einem Akzeptoratom mindestens eine Alkyl- oder Arylgruppe trägt und Übergangsmetallverbindungen mit fluorierten Arylgruppen am Akzeptoratom ausgenommen sind.
- 10 2. Übergangsmetallverbindungen nach Anspruch 1, wobei der zweite Ligand ein Cyclopentadienylligand ist.
3. Übergangsmetallverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei die Akzeptorgruppe ein Akzeptoratom aus der 13. Gruppe des Periodensystems
15 der Elemente nach IUPAC 1985 enthält.
4. Übergangsmetallverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei wenigstens ein Akzeptoratom Dialkyl- oder Diarylsubstituenten trägt.
- 20 5. Übergangsmetallverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei wenigstens ein Akzeptoratom Diethyl- oder Diphenylsubstituenten trägt.
6. Verwendung der Übergangsmetallverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Katalysator.
25
7. Reaktionsprodukt von Cokatalysatoren mit Übergangsmetallverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
8. Verfahren zur Homo- oder Copolymerisation eines oder mehrerer Olefine,
30 cyclo-Olefine, iso-Olefine, Alkine oder Diolefine als Monomere oder zur ringöffnenden Polyaddition bei -60 bis $+250^{\circ}\text{C}$, wobei die Polymerisation in

Gegenwart wenigstens einer Übergangsmetallverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder einem Reaktionsprodukt nach Anspruch 7 durchgeführt wird.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei in Gegenwart von einem oder mehreren Cokatalysatoren polymerisiert wird.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9, wobei die Übergangsmetallverbindungen und/oder die Cokatalysatoren zusammen mit einem Träger eingesetzt werden.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9, wobei im Temperaturbereich von 10°C bis 100°C, insbesondere 20° bis 90°C, ganz besonders bevorzugt 30°C bis 80°C polymerisiert wird.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9, wobei das Verhältnis von Cokatalysator zu Übergangsmetallverbindung im Bereich von $\leq 100\ 00:1$, bevorzugt $\leq 10\ 000:1$, besonders bevorzugt $\leq 1\ 000:1$, ganz besonders bevorzugt $\leq 300:1$ liegt.
- 25 13. Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit bimodaler Molmassenverteilung, wobei nach einem der Ansprüche 8 bis 12, das prozentuale Verhältnis der beiden Polymeranteile durch die Temperatur gesteuert wird.
- 30 14. Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit bimodaler Molmassenverteilung, wobei in dem Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12 eine weitere Übergangsmetallverbindung mit oder ohne Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eingesetzt wird und das prozentuale Verhältnis der beiden Polymeranteile durch das Mengenverhältnis der eingesetzten Übergangsmetallverbindungen gesteuert wird.

15. Verwendung der Übergangsmetallverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Anspruch 7 als Katalysatorkomponente für die Herstellung von hoch- und ultrahochmolekularen Elastomeren mit einem $M_{\eta} \geq 5 \cdot 10^4$ g/mol.
- 5 16. Verwendung der Übergangsmetallverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Anspruch 7 als Katalysatorkomponente für die Herstellung von hoch- und ultrahochmolekularen Polyolefinen mit einem $M_{\eta} \geq 5 \cdot 10^4$ g/mol.
- 10 17. Verwendung der Übergangsmetallverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Anspruch 7 als Katalysatorkomponente für die Herstellung von elastomerem Polypropylen mit einem $M_{\eta} \geq 5 \cdot 10^4$ g/mol.
- 15 18. Verwendung der Übergangsmetallverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Anspruch 7 als Katalysatorkomponente für die Herstellung von elastomerem EP(D)M mit einem $M_{\eta} \geq 5 \cdot 10^4$ g/mol.
- 20 19. Verwendung der Übergangsmetallverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Anspruch 7 als Katalysatorkomponente für die Herstellung von elastomerem EB(D)M mit einem $M_{\eta} \geq 5 \cdot 10^4$ g/mol.
- 20 20. Verwendung der Übergangsmetallverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Anspruch 7 als Katalysatorkomponente für die Herstellung von elastomerem EH(D)M mit einem $M_{\eta} \geq 5 \cdot 10^4$ g/mol.
- 25 21. Verwendung der Übergangsmetallverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Anspruch 7 als Katalysatorkomponente für die Herstellung von elastomerem EO(D)M mit einem $M_{\eta} \geq 5 \cdot 10^4$ g/mol.
- 30 22. Verwendung der Übergangsmetallverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Anspruch 7 als Katalysatorkomponente für die Herstellung von elastomeren langkettenverzweigten Polymeren.

23. Verwendung der Übergangsmetallverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Anspruch 7 als Katalysatorkomponente für die Herstellung von elastomeren Polymeren mit bimodaler oder multimodaler Molekulargewichtsverteilung.
- 5

**Übergangsmetallverbindungen mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und
speziellem Substitutionsmuster**

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verbindungen, in denen ein Übergangsmetall mit wenigstens zwei Liganden-Systemen komplexiert ist und wenigstens zwei der Systeme durch mindestens eine Brücke aus einem Donor und einem Akzeptor reversibel miteinander verbunden sind, wobei mindestens ein Fluorenyl-Ligand enthalten ist und mindestens ein Substituent an der Akzeptorgruppe ein Alkyl- oder ein Arylrest ist. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf die Verwendung dieser Verbindungen mit einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung als Polymerisations-Katalysatoren zur Herstellung von hochmolekularen Elastomeren.